N° d'ordre : 320

THÈSE

PRÉSENTÉE DEVANT

L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX I

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Jean ROYAUD

Contribution à l'étude de solutions paramagnétiques par résonance électronique et polarisation dynamique nucléaire

Soutenue le 26 avril 1971, devant la Commission d'Examen :

MM. R. SERVANT, Professeur ..... *Président.*

P. LOUDETTE, Professeur ..... } *Examinateurs.*

J. ROCH, Professeur ..... }

J. UEBERSFELD, Professeur à l'Université de Paris VI ..... *Invité.*

— 1971 —

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543509_0021

N° d'ordre : 320

THÈSE

PRÉSENTÉE DEVANT

L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX I

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Jean ROYAUD

Contribution à l'étude de solutions paramagnétiques par résonance électronique et polarisation dynamique nucléaire

Soutenue le 26 avril 1971, devant la Commission d'Examen :

MM. R. SERVANT, Professeur ..... *Président.*

P. LOUDETTE, Professeur .....
J. ROCH, Professeur ..... } *Examinateurs.*

J. UEBERSFELD, Professeur à l'Université de Paris VI ..... *Invité.*

— 1971 —

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

A mon maître

Monsieur le Professeur Roger SERVANT

Directeur du Laboratoire d'Optique Ultra-hertzienne

En témoignage de ma profonde

et respectueuse gratitude.

A mes parents

A ma femme

A mes enfants

Ce travail a été effectué au Laboratoire d'Optique Ultrahertzienne, sous la direction de Monsieur le Professeur SERVANT.

Monsieur le Professeur UEBERSFELD m'a fait bénéficier de ses critiques et a bien voulu examiner ce mémoire et participer à mon jury, malgré ses nombreuses charges.

Je suis particulièrement heureux que Monsieur le Professeur LOUDETTE qui m'a encouragé à mes débuts et Monsieur le Professeur ROCH aient accepté de faire partie de mon jury.

Je remercie Monsieur le Directeur Général DUPOUY, membre de l'Académie des Sciences, qui a bien voulu présenter mes notes aux Comptes-Rendus.

Je remercie également Monsieur SARDOS pour ses encouragements amicaux.

Je remercie aussi les membres du laboratoire, et tout particulièrement M. BOURNISSOUT qui a effectué avec célérité le tirage de ce texte, Mme BOURNISSOUT, M. MORERA, mécanicien, qui a usiné avec précision différentes pièces du montage ; Mme MORERA s'est chargée des photos ; M. GAURET a cablé de nombreux ensembles électroniques ; j'ai bénéficié aussi de l'aide de MM. BEZIADE et LALAUDE. Merci enfin à ma femme qui a eu la tâche difficile de dactylographier ce manuscrit et à Mlle GUAZZONI qui a dû en effectuer la frappe sur stencils en un temps limité.

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE SOLUTIONS PARAMAGNETIQUES PAR RESONANCE ELECTRONIQUE ET POLARISATION DYNAMIQUE NUCLEAIRE

TABLE DES MATIERES 6

NOTATIONS EMPLOYEES 9

INTRODUCTION 12

1.1 - Historique 12

1.2 - Présentation de notre travail 13

Chapitre I - GENERALITES 16

1.3 - Hamiltonien d'un système à 2 spins 16

1.4 - Forme des raies de résonance 19

1.5 - Méthode de Tikhomirova 20

1.6 - Détermination du nombre de centres 23

1.7 - Retrécissement par effet d'échange 28

Chapitre II - DISPOSITIF EXPERIMENTAL (appareillage) 30

2.1 - Spectromètre RPE 31

2.2 - Spectromètre RMN 40

2.3 - Détermination de g 47

Chapitre III - SATURATION R.P.E. 52

3.1 - Saturation d'une raie homogène 52

3.2 - Raie inhomogène - Théorie d'Alquié 56

Chapitre IV - POLARISATION DYNAMIQUE 61

4.1 - Définitions 61

4.2 - Evolution de l'aimantation nucléaire 61

4.3 - Calcul du facteur de polarisation dynamique 64

4.4 - Le paramètre de couplage ξ 65

4.4.1 - Calcul des probabilités de transition 65

4.4.2 - Densités spectrales des fonctions de corrélation 67

4.5 - Le facteur de saturation 71

4.6 - Réaction de la RMN sur le champ radiofréquence B_1 72

4.7 - Le facteur de fuite 73

Chapitre V - ETUDE DES IONS NAPHTALENE, TCNE ET HMPT 75

A - Naphtalène 75

5.A.1 - Préparation 76

5.A.2 - Spectre RPE 76

5.A.3 - Forme des raies RPE 80

5.A.4 - Saturation RPE 82

5.A.5 - Effet Overhauser négatif 85

B - TCNE 86

5.B.1 - Préparation et Propriétés 86

5.B.2 - Spectre RPE 89

5.B.3 - Largeur et forme des raies RPE 91

5.B.4 - Saturation RPE 91

5.B.5 - Effet Overhauser négatif 93

C - HMPT 94

5.C.1 - Préparation et Propriétés 94

5.C.2 - Spectre RPE 96

5.C.3 - Effet Overhauser positif 97

Chapitre VI - ETUDE DU RADICAL GALVINOXYL 98

6.1 - Historique et préparation 98

6.2 - Propriétés 98

6.3 - Spectre RPE 101

6.4 - Saturation de l'absorption de RPE 113

6.5 - Effet Overhauser inversé 121

6.6 - Mesure de T_1 128

6.7 - Interprétation des courbes $a_\infty^{-1} = f(c^{-1})$ 132

CONCLUSION 136

Chapitre VII - ANNEXE 139

7.1 - Spectromètre RPE 139

7.1.1 - Alimentation HT V 23 140

7.1.2 - Alimentation filament V 23 141

7.1.3 - Contrôle automatique de fréquence 143
C A F X 13 146

7.1.4 - C A F V 23 147

7.1.5 - Générateur 100 kHz 148

7.1.6 - Amplificateur 100 kHz 150

7.1.7 - Détecteur de phase 151

7.2 - Constantes fondamentales 152

7.3 - Calculs et courbes 153

7.3.1 - Fonctions de forme de Lorentz et de Gauss 153

7.3.2 - Fonctions de forme $v = \frac{a}{1 + b^2 x^4}$ 156

7.3.3 - Courbes d'Alquié 159

Chapitre VIII - BIBLIOGRAPHIE 163

NOTATIONS EMPLOYEES

γ_e, γ_p : rapports gyromagnétiques de l'électron et du proton

B_o : champ magnétique directeur constant

B_1 : champ magnétique HF

B_2 : champ magnétique hyperfréquence

T_1 et T_2 : temps de relaxation spin-réseau et transverse des protons

T_1^o : temps de relaxation spin-réseau des protons du solvant

τ_1 et τ_2 : temps de relaxation spin-réseau et transverse électroniques

μ_B : magnéton de Bohr

$\delta\omega$ ou δB : demi-largeur, à mi-hauteur des raies d'absorption

$\delta\omega'$ ou $\delta B'$: demi-distance entre pics dérivés des raies d'absorption

$\delta = 2\ \delta\omega$ (ou $2\ \delta B$) : pleine largeur des raies d'absorption

$\delta' = 2\ \delta\omega'$ (ou $2\ \delta B'$) : distance entre pics dérivés

δ'_s : distance entre pics dérivés de raies saturées

ν_e : fréquence de résonance électronique

ν_p : fréquence de résonance nucléaire

$g(\omega - \omega_o)$: fonction de forme de raie normalisée

Q : coefficient de qualité de la cavité ou du circuit résonnant

$S = \gamma_e^2\ \tau_1 \tau_2\ B_2^2$: paramètre de saturation

$s = \dfrac{S}{1 + S}$: facteur de saturation

v : intensité de l'absorption

v' : dérivée de l'absorption

$v_M = V$: intensité maximale de l'absorption

$v'_M = V'$: intensité maximale de la dérivée

$B_2(max) = (\gamma_e^2 \tau_1 \tau_2)^{-\frac{1}{2}}$: valeur du champ hyperfréquence pour le maximum V_M de $V = f(B_2)$

$B_2'(max) = (2 \gamma_e^2 \tau_1 \tau_2)^{-\frac{1}{2}}$: valeur du champ hyperfréquence pour le maximum V_M' de $V' = f(B_2)$

w_i : probabilités de transition

ξ : paramètre de couplage

f : facteur de fuite

a : polarisation dynamique ou facteur d'amplification de la RMN

a_∞ : valeur limite de a, à puissance infinie (s = 1)

$(a_\infty)_{limite}$: valeur limite de a_∞, à concentration infinie (f = 1)

c : concentration réelle en centres paramagnétiques

c_i : concentration initiale en radical libre.

ABREVIATIONS

R.P.E. : résonance paramagnétique électronique

R.M.N. : résonance magnétique nucléaire

D.R. : double résonance

R.M.N.-H.R. : résonance magnétique nucléaire haute résolution

P.D.N. : polarisation dynamique nucléaire

C.A.F. : contrôle (réglage) automatique de fréquence

D.M.E. : 1-2 diméthoxyéthane

T.H.F. : tétrahydrofuranne

N.N.I. ou INN : ion naphtalène négatif

T.C.N.E. : tétracyanoéthylène

H.M.P.T. : hexamethylphosphorotriamide (ou hexamétapol)

C.R. : Coppinger's radical (= galvinoxyl)

R.Q.N. : résonance quadrupolaire nucléaire

INTRODUCTION

1.1 - HISTORIQUE

Etant donné un système de spins électroniques S et nucléaires I interagissant dans un champ magnétique statique B_o, la population des niveaux d'énergie, c'est-à-dire la polarisation des spins I, dépend de la polarisation des spins S. Si on modifie les populations des niveaux Zeeman électroniques, en saturant les transitions, entre ces niveaux, on transfère de l'énergie du système S au système I et on obtient une polarisation des I, appelée polarisation dynamique nucléaire (PDN). Cet effet, prévu initialement par OVERHAUSER en 1953 [52] dans le cas des électrons de conduction d'un métal, a été effectivement observé, peu après, par CARVER et SLICHTER [19] sur le lithium. Cet "effet Overhauser direct" a été étendu, par la suite, aux radicaux libres dont les électrons sont délocalisés par effet d'échange (exemple DPPH solide), cependant qu'ABRAGAM en 1955 [2] prévoyait l'existence d'un "effet Overhauser inversé" dans le cas d'interaction dipolaire fluctuant dans le temps (solutions de substances paramagnétiques) ; cet effet a été observé presqu'en même temps en 1957 par une équipe européenne (ABRAGAM, COMBRISSON et SOLOMON) dans une solution de peroxylamine disulfonate de potassium dans l'eau [3] et par une équipe américaine (BENNETT et TORREY) dans une solution de naphtalène dans le 1-2 diméthoxyéthane en présence de Na [12] . Dans ces deux cas les substances dissoutes forment des ions paramagnétiques dont les électrons ont un couplage dipolaire avec les protons du solvant. Bennett et Torrey ont obtenu un facteur d'augmentation de la polarisation nucléaire a = -65, tandis qu'avec le $NO(SO_3)_2K_2$, l'expérience réalisée en champ faible permettait de rendre l'émission nucléaire suffisamment forte pour compenser les pertes du circuit LC de l'émetteur et obtenir le fonctionnement en maser [3].

Puis des phénomènes nouveaux de DR ont été mis en évidence en saturant des transitions interdites dans le cas d'interaction indépendante du temps : l'initiateur en fut JEFFRIES [39] en 1957 dans le cas de l'interaction de contact statique, puis ERB, MOTCHANE et UEBERSFELD [30, 31] et ABRAGAM et PROCTOR [4] en 1958 pour les interactions dipolaires à distance entre spins

dont les distances relatives sont constantes. Ce dernier effet est appelé "effet solide" car il se produit dans des solides renfermant des impuretés paramagnétiques, ou "double effet" car il met en jeu des transitions interdites d'énergies $\hbar(\omega_S \pm \omega_I)$ qui donnent naissance à des polarisations de signes contraires.

1.2 - PRESENTATION DE NOTRE TRAVAIL

Dans le cadre des études sur la Résonance Magnétique effectuées au laboratoire de Monsieur le Professeur SERVANT, nous nous sommes intéressés à la réalisation d'un appareillage permettant l'observation simultanée de la Résonance Paramagnétique Electronique (RPE) et de la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN), dans le but d'obtenir un effet Overhauser sur des solutions de substances paramagnétiques, suivant les prévisions d'ABRAGAM.

Après un rappel théorique de l'interaction de deux spins électronique et nucléaire, au Chap. I, nous décrivons le dispositif expérimental, au Chap. II. Les deux résonances électronique et nucléaire sont théoriquement semblables et obéissent aux équations phénoménologiques de BLOCH. Dans un même champ directeur constant B_o, les spins précessent à la fréquence de Larmor : $\omega_o = \gamma B_o$, soient respectivement $\omega_e = \gamma_e B_o$ et $\omega_p = \gamma_p B_o$ pour les électrons et les protons, d'où : $\frac{\omega_e}{\omega_p} = \frac{\gamma_e}{\gamma_p}$ et comme $\gamma = g \frac{e}{2m}$, on voit que le rapport des fréquences de résonance est approximativement égal au rapport inverse des masses des particules considérées.

Exactement : $\gamma_e = 1{,}76.10^{11}$ rad/s.T

$\gamma_p = 2{,}675.10^{8}$ rad/s.T

Pour un champ directeur $B_o \simeq 3500$ gauss, les fréquences seront sensiblement

$\nu_e \simeq 10$ GHz

$\nu_p \simeq 15$ MHz

Les techniques nécessaires pour observer les deux résonances seront donc très différentes. La RPE fera appel aux hyperfréquences ou micro-ondes, la propagation se faisant en guides et la résonance se produisant dans une cavité - circuit résonnant à constantes réparties -, la RMN utilisant les montages radioélectriques classiques et un circuit oscillant à constantes localisées.

Notre montage permettant l'observation simultanée de la RPE et de la RMN, nous en avons profité pour effectuer des mesures absolues précises du facteur g (§ 2.3). Disposant de sources hyperfréquences de moyenne puissance (klystrons X13 et V23), nous avons étudié la saturation des raies de la RPE, (Chapitre III). L'observation de la RMN, au cours de la saturation électronique, qui conduit au phénomène de polarisation dynamique nucléaire (PDN), exposé au Chapitre IV, nous a permis de déterminer le type de l'interaction entre les spins électroniques et nucléaires.

Nous avons appliqué ces méthodes à deux types de corps paramagnétiques :

1°/ des ions (Chap. V) : l'ion naphtalène (INN) dans le tétrahydrofuranne (THF), l'ion tétracyanoéthylène (TCNE), récemment découvert et qui offre de très grandes possibilités d'investigations et l'ion hexaméthylphosphorotriamide (HMPT) enfin, le seul de notre étude à présenter un effet Overhauser positif.

2°/ un radical libre (Chap. VI) : le galvinoxyl ou "Coppinger's radical". Dans ce dernier cas, nous avons rencontré le problème de l'influence de l'oxygène dissous. Ne pouvant dégazer nos échantillons, et ayant constaté que le radical éliminait l'oxygène spontanément, nous avons réalisé une étude cinétique de la transformation du radical au cours du temps. Pour cela nous devions déterminer la concentration en radical libre, à chaque instant, ce qui présentait une difficulté par la méthode classique de comparaison à un échantillon étalon par RPE, du fait de la modification de la forme des raies avec la concentration. Ceci nous a conduit à une étude de la forme des raies, par anamorphose graphique, qui nous a permis de tracer des courbes montrant que les raies initialement lorentziennes (au centre), caractéristique d'un rétrécissement par effet d'échange pour les échantillons concentrés devenaient gaussiennes quand la concentration diminuait. Nous avons mis en oeuvre un spectrophotomètre optique pour contrôler la concentration, utilisant la coloration des solutions de galvinoxyl.

Le contrôle de la concentration et de la forme des raies, nous a permis d'étudier l'influence de l'oxygène sur la saturation et la PDN. Nous avons pu ainsi établir une série de courbes pour des solutions "fraîches", des solutions "équilibrées", c'est-à-dire, ayant perdu leur oxygène, de différentes concentrations initiales. Nous avons ainsi pu déterminer le paramètre

de couplage de l'interaction électron célibataire du radical et spin nucléaire du solvant et le temps de corrélation du mouvement relatif.

CHAPITRE I

GENERALITES

1.3 - HAMILTONIEN D'UN SYSTEME A 2 SPINS

1.3.1 - Cas général

$$H = \gamma_e \hbar \vec{B}_o \vec{S} + \gamma_p \hbar \vec{B}_o \vec{I} + \gamma_e \gamma_p \hbar^2 \left| \frac{8\pi}{3} |\Psi(0)|^2 \vec{I}.\vec{S} + 3 \frac{(\vec{I}.\vec{r})(\vec{S}.\vec{r})}{r^5} - \frac{\vec{I}.\vec{S}}{r^3} \right| \qquad (1)$$

où γ_e et γ_p sont les facteurs gyromagnétiques de l'électron et du proton

$$H = H_e + H_p + H_c + H_d$$

H_e et H_p étant les termes Zeeman électronique et nucléaire.

H_c représente l'interaction scalaire qui est proportionnelle au carré de la fonction d'onde $\Psi(0)$ de l'électron célibataire à l'emplacement du noyau et qu'on appelle habituellement "terme de contact de Fermi".

$$H_c = h\, a\, (\vec{I}.\vec{S})$$

où $a = \gamma_e \gamma_p \hbar \frac{4}{3} |\Psi(0)|^2$ est appelée constante de couplage scalaire

H_d représente l'interaction dipolaire classique entre les 2 spins.

L'opérateur vectoriel

$$\vec{H}_e = \gamma_e \hbar \left| \frac{8\pi}{3} \vec{S} |\Psi(0)|^2 + \frac{3\vec{r}(\vec{S}.\vec{r})}{r^5} - \frac{\vec{S}}{r^3} \right| \qquad (2)$$

peut être appelé : "champ produit par l'électron à l'emplacement du noyau".

1.3.2 - Interaction dipolaire

Le terme dipolaire peut se mettre sous la forme |15| :

$$H_d = \frac{\gamma_e \gamma_p \hbar^2}{r^3} (A + B + C + D + E + F) \qquad (3)$$

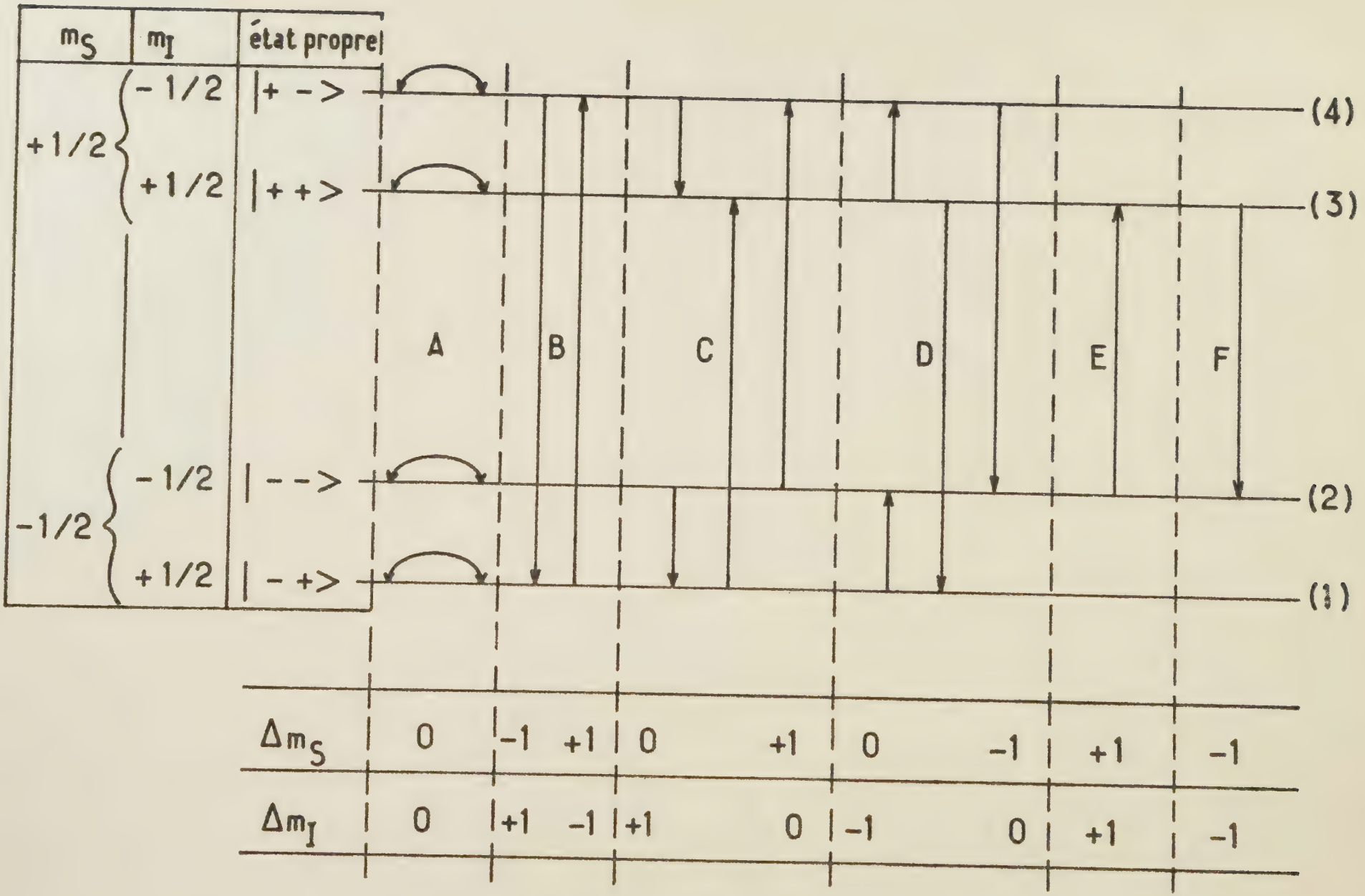


Fig:1_3_1_ Transitions dûes aux termes dipolaires.

où

$$A = I_z S_z (1 - 3\cos^2\theta)$$

$$B = -\frac{1}{4}(I_+ S_- - I_- S_+)(1 - 3\cos^2\theta)$$

$$C = -\frac{3}{2}(I_+ S_z + I_z S_+)\sin\theta \cos\theta\, e^{-i\phi}$$

$$D = -\frac{3}{2}(I_- S_z + I_z S_-)\sin\theta \cos\theta\, e^{i\phi} \qquad (4)$$

$$E = -\frac{3}{4} I_+ S_+ \sin^2\theta\, e^{-2i\phi}$$

$$F = -\frac{3}{4} I_- S_- \sin^2\theta\, e^{2i\phi}$$

où $I_+ = I_x + iI_y$

$I_- = I_x - iI_y$

$S_\pm = S_x \pm iS_y$

θ et ϕ étant les angles polaires du vecteur $\vec{r}$ par rapport au champ B_o.

Le terme H_d sera considéré comme une perturbation qui modifie les niveaux Zeeman et ouvre de nouvelles transitions.

En désignant par $|+ \rightarrow$ $|++\rangle$ $|--\rangle$ et $|-+\rangle$ les états propres de l'Hamiltonien non perturbé, pour une paire de spins électroniques et nucléaires (voir fig. 1-3-1).

Le terme A n'a pas d'influence, il ne change pas l'énergie.

Les termes C et D provoquent des transitions nucléaires ou électroniques pures.

$$|+ \rightarrow \leftrightarrow |+ +\rangle \quad \text{et} \quad |+ \rightarrow \leftrightarrow |- \rightarrow$$
$$|- +\rangle \leftrightarrow |+ +\rangle \quad \text{et} \quad |- +\rangle \leftrightarrow |- \rightarrow$$

Les termes E et F créent des transitions croisées :

$$|+ +\rangle \leftrightarrow |- \rightarrow$$

De même que le terme B :

$$|+ \rightarrow \leftrightarrow |- +\rangle$$

En l'absence d'interaction entre les spins I et S, les seules transitions permises sont celles qui correspondent au changement d'orientation d'un seul spin, c'est-à-dire :

- les transitions induites ou de relaxation nucléaires entre les niveaux 1 et 2 ou 3 et 4.
- les transitions induites ou de relaxation électronique entre les niveaux 1 et 3 ou 2 et 4.

Mais si l'on tient compte de l'interaction entre les spins, la situation est modifiée ; l'interaction entre les spins peut avoir deux effets :

- elle peut mélanger les états propres du système, ce qui permet d'induire de nouvelles transitions entre les états perturbés :
- elle permet d'ouvrir de nouvelles voies pour la relaxation.

Dans le cas des solutions d'ions paramagnétiques, l'interaction dipolaire entre les spins I et S est modulée par leur mouvement relatif (mouvement brownien), si bien que sa valeur moyenne est nulle. Cette interaction ne pourra donc pas mélanger les niveaux d'énergie Zeeman du système, mais elle ouvrira de nouvelles voies pour la relaxation.

1.4 - FORME DES RAIES DE RESONANCE

Les équations de Bloch [14] conduisent à une absorption de la forme :

$$v = \frac{\gamma_e B_2 \tau_2 M_o}{1 + \tau_2^2 (\omega - \omega_o)^2 + \gamma_e^2 \tau_1 \tau_2 B_2^2} \qquad (1)$$

dans laquelle les notations sont celles de la résonance électronique, mais la formule s'applique à la résonance nucléaire.

γ_e rapport gyromagnétique
B_2 champ hyperfréquence
τ_1 et τ_2 temps de relaxation spin-réseau et transverse électroniques
ω_o fréquence de résonance

Cette expression est une fonction lorentzienne, elle n'est valable que pour les raies de résonance de spins individuels. Dans le cas général on a :

$$v = \frac{\pi \gamma_e M_o B_2 g(\omega - \omega_o)}{1 + \pi \gamma_e^2 B_2^2 \tau_1 g(\omega - \omega_o)} \qquad (2)$$

où $g(\omega - \omega_o)$ est une fonction de forme de raie normalisée suivant la condition :

$$\int_0^\infty g(\omega-\omega_o)\, d\omega = 1$$

La fonction de Lorentz normalisée est :

$$g(\omega - \omega_o) = \frac{\tau_2/\pi}{1 + \tau_2^2\,(\omega-\omega_o)^2} \qquad (3)$$

Si les spins interagissent entre eux, la raie est de forme gaussienne, la fonction de forme normalisée étant alors :

$$g(\omega - \omega_o) = \frac{\tau_2}{\pi}\, e^{-\frac{\tau_2^2}{\pi}(\omega - \omega_o)^2} \qquad (4)$$

Comment reconnaître pratiquement sur l'enregistrement obtenu le type auquel appartient la forme de la raie ? C'est le but de la méthode de Tikhomirova.

1.5 - METHODE DE TIKHOMIROVA |68|

On enregistre en fait la dérivée des raies d'absorption et on fait varier lentement le champ magnétique B_o. Donc on cherchera à exprimer l'amplitude du signal dérivé v' en fonction de la variable $x = B - B_o$, en utilisant certains paramètres, à savoir l'amplitude maximum V' et la demi-largeur à mi-hauteur δB.

1.5.1 - Cas d'une raie lorentzienne pure.

$$v = \frac{M_o\, \gamma_e\, B_2\, \tau_2}{1 + \tau_2^2\,(\omega-\omega_o)^2} = \frac{a}{1 + \left(\frac{\omega-\omega_o}{\delta\omega}\right)^2} = \frac{a}{1 + \left(\frac{x}{\delta B_L}\right)^2} \qquad (1)$$

où $\delta\omega = \frac{1}{\tau_2}$ et $\delta B_L = \frac{1}{\gamma_e\, \tau_2}$; $x = \omega - \omega_o$

en se plaçant loin de la saturation ($\gamma_e^2\, B_2^2\, \tau_1\, \tau_2 \ll 1$)

$$v' = -2a\, \frac{\frac{x}{\delta B_L}}{\left[1 + \left(\frac{x}{\delta B_L}\right)^2\right]^2} \quad \text{et} \quad V' = \frac{3\, a\sqrt{3}}{8} = v'_M$$

$$\sqrt{\frac{x}{v'}} = \frac{0,57}{\delta B \sqrt{V' \delta B_L}} x^2 + 0,57 \sqrt{\frac{\delta B_L}{V'}} \qquad (2)$$

Il suffit de tracer $\sqrt{\frac{x}{v'}}$ en $f(x^2)$ pour obtenir une droite, si la raie est lorentzienne.

1.5.2 - Cas d'une raie gaussienne pure

En portant la fonction (4) dans la formule (2), on obtient :

$$v = ae^{-\frac{\tau_2^2}{\pi}(\omega-\omega_o)^2} = ae^{-\left(\frac{\omega-\omega_o}{\delta\omega}\right)^2 Log2} = ae^{-\left(\frac{x}{\delta B_G}\right) Log2} \qquad (3)$$

où

$$\text{où,} \quad \delta\omega = \frac{\sqrt{\pi\ Log2}}{\tau^2} \quad ; \quad v' = -\frac{2\ ax\ Log2}{\delta B_G^2} e^{-\left(\frac{x}{\delta B_G}\right)^2}$$

et

$$v'_M = V' = \frac{a\sqrt{2\ Log2}}{\sqrt{e}\ \delta B_G}$$

d'où :

$$\log\left(\frac{x}{v'}\right) = \frac{x^2}{3,34\ \delta B_G^2} + \log \frac{0,512\ \delta B_G}{V'} \qquad (4)$$

1.5.3 - Interprétation : D'après Tikhomirova

a) si on a une interaction spin-spin pure, la forme de raie est décrite par une fonction de Gauss ;

b) si l'électron libre est délocalisé et les particules paramagnétiques identiques, la raie est retrécie au centre et élargie sur les ailes ; elle est décrite par une fonction de Lorentz. Dans ce cas, la largeur de raie $\delta\omega_L = \delta\omega_G^2/\omega_c$, où ω_c est la fréquence de délocalisation de l'électron et $\delta\omega_G$ est la largeur de raie produite par l'interaction spin-spin, en l'absence de couplage d'échange ($\omega_c >> \delta\omega_G$) ;

c) si les particules paramagnétiques ne sont pas complètement identiques, ou si les champs cristallins orientent différemment les particules dans un champ extérieur constant, le spectre résulte de la superposition de plusieurs raies fines de formes lorentziennes. Si la différence des facteurs g de ces

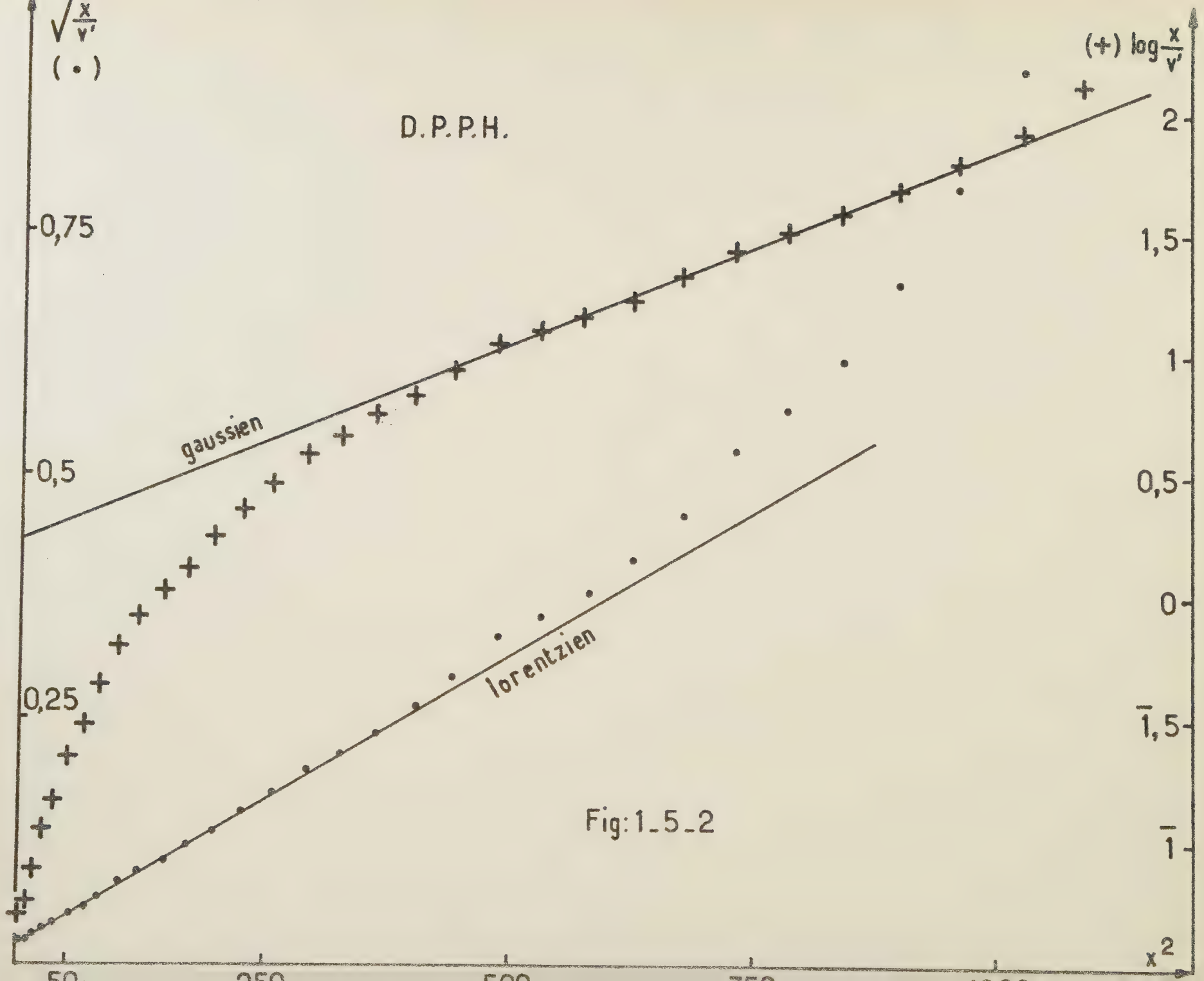

$\sqrt{\frac{x}{v'}}$
(•)
(+) $\log\frac{x}{v'}$
D.P.P.H.
0,75
0,5
0,25
2
1,5
1
0,5
0
$\bar{1},5$
$\bar{1}$
gaussien
lorentzien
x^2

Fig: 1_5_2

raies est grand, la raie résultante sera décrite par une fonction de Gauss ;

d) s'il y a un échange d'électrons entre différentes régions de délocalisation avec une fréquence ω'_c (usuellement $\omega'_c >> \omega_c$), alors, comme Van VLECK |71| l'a souligné, la partie centrale de la raie ($\Delta\omega << \omega'_c$) suit une courbe de Lorentz, avec un paramètre $\delta\omega_L = \delta\omega_G^2/\omega'_c$, les ailes de la raie restant décrites par une fonction de Gauss.

1.5.4 - Application au DPPH

Nous avons appliqué cette méthode à un échantillon de DPPH, dont la largeur entre pics dérivés est $\delta' = 2{,}6$ gauss. On a porté (fig. 1.5.2) les points expérimentaux correspondant à $\sqrt{\frac{x}{v'}}$ et $\log \frac{x}{v'}$. On voit que la raie du DPPH a une forme lorentzienne au voisinage du centre jusque vers $x^2 = 440$ mm^2, soit $x = 21$ mm $= 7$ gauss.

1.6 - DETERMINATION DU NOMBRE DE CENTRES

Comme nous le verrons aux chapitres 5 et 6, la concentration radicalaire des solutions étudiées variant avec le temps, il est nécessaire de déterminer, à chaque expérience, la concentration réelle des spins électroniques. Pour cela, nous avons utilisé trois méthodes.

1.6.1 - 1ère méthode : Aire de la raie d'absorption

Le nombre de centre N = aire sous la courbe d'absorption

$$N = \int_0^{+\infty} g(\omega-\omega_0)\, d\omega = k(2\, g'_{max})\, \delta'^2$$

où $g(\omega-\omega_0)$ est la fonction de forme de la raie d'absorption

g'_{max} est le maximum de la dérivée et δ', l'écart entre les pics de la dérivée.

Si $g(\omega-\omega_0)$ est normalisée : $\int_0^{\infty} g(\omega-\omega_0)\, d\omega = 1$

et par conséquent : $$k = \frac{1}{2\, g'_{max}\, \delta'^2}$$

1.6.1.1 - 1er exemple : forme lorentzienne

$$g(\omega-\omega_0) = \frac{\tau_2}{\pi}\, \frac{1}{1 + (\omega-\omega_0)^2\tau_2^2} \qquad \text{et} \qquad \delta' = \frac{2}{\tau_2\sqrt{3}}$$

$$g'(\omega-\omega_o) = \frac{\tau_2}{\pi} \frac{2(\omega-\omega_o)\,\tau_2^2}{\left[1 + (\omega-\omega_o)^2\tau_2^2\right]^2}$$

$$g'_{max} = \frac{2\,\tau_2^2}{\pi\,\sqrt{3}(1+\frac{1}{3})^2} = \frac{3\,\sqrt{3}\,\tau_2^2}{8\pi} \qquad \text{pour } \omega_M-\omega_o = \frac{\delta'}{2} = \frac{1}{\tau_2\,\sqrt{3}}$$

d'où $$k = \frac{\pi}{\sqrt{3}} = 1{,}81$$

1.6.1.2 - 2ème exemple : forme gaussienne

$$y = a\,e^{-\pi\,x^2\,a^2}$$

$$y' = -\,2\pi\,a^3\,x\,e^{-\pi\,a^2\,x^2}$$

$$\delta' = \frac{1}{a\,\sqrt{2\pi}} \qquad k = \frac{\sqrt{2e\,\pi}}{8} = 0{,}516$$

$$y'_{max} = -\,a^2\sqrt{\frac{2\pi}{e}}$$

1.6.1.3 - 3ème exemple : forme intermédiaire

Nous avons envisagé la fonction de forme

$$g(\omega-\omega_o) = \frac{a}{1 + b^2(\omega-\omega_o)^4} \qquad \text{(voir annexe 7.3.2)}$$

qui s'est révélée applicable pour des raies de formes intermédiaires entre les formes lorentziennes et gaussiennes (voir § 6.3.4).

$$g'_{max} = \frac{5^{5/4}}{9}\,a\,\sqrt{b}$$

$$\delta' = 2\,\delta x' = \frac{2}{\sqrt{b}\,\sqrt{5}}$$

$$k = \frac{1}{2\,g'_{max}\,\delta'^2} = \frac{9}{8(5^{3/4})}\,\frac{\sqrt{b}}{a} \quad \text{or} \quad \pi\,a = \sqrt{2b} \Rightarrow \frac{\sqrt{b}}{a} = \frac{\pi}{\sqrt{2}}$$

$$k = \frac{9\pi}{8\,\sqrt{2}(5^{3/4})} = 0{,}75$$

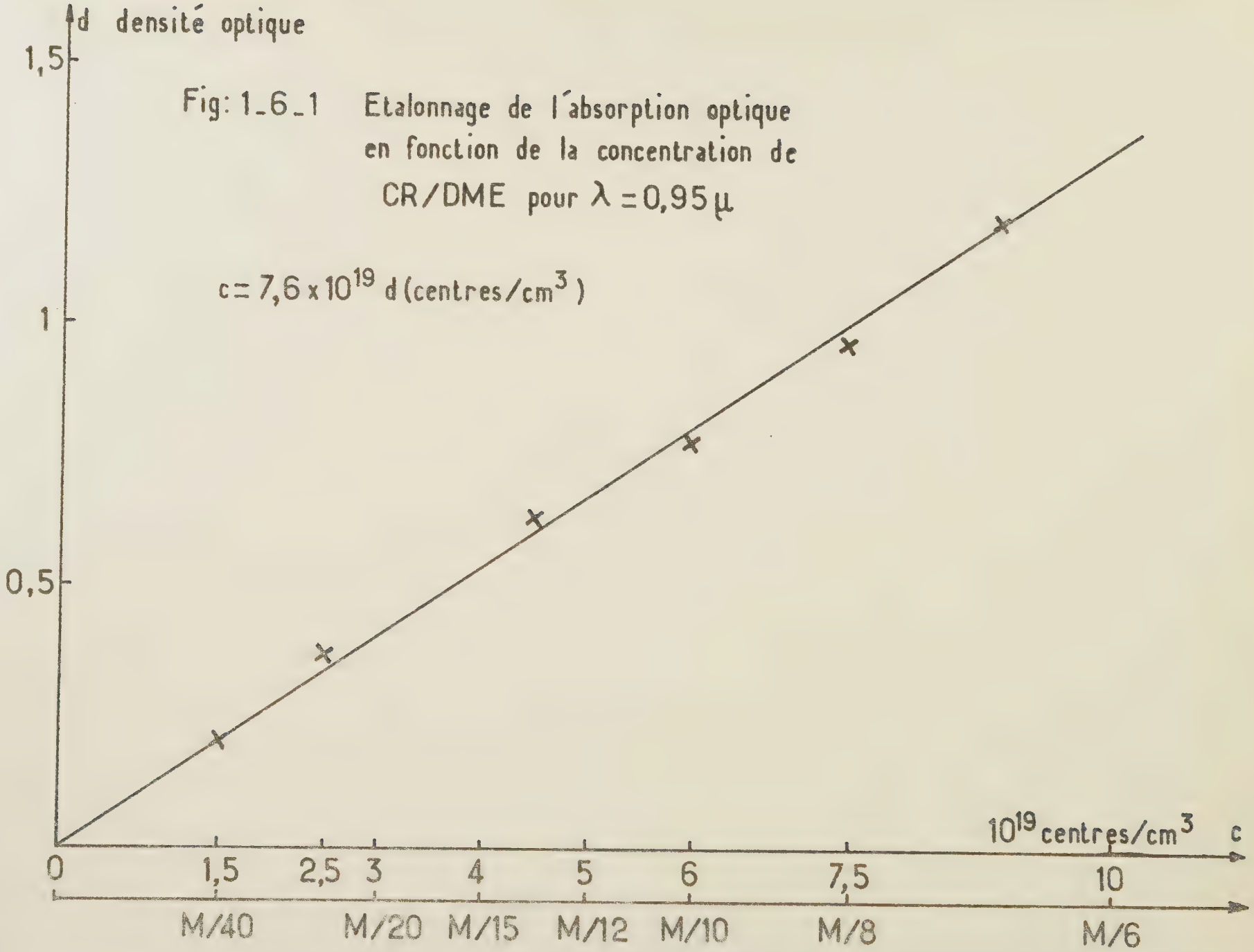


Fig: 1_6_1 Etalonnage de l'absorption optique en fonction de la concentration de CR/DME pour $\lambda = 0{,}95\,\mu$

$c = 7{,}6 \times 10^{19}\, d$ (centres/cm^3)

Pour une courbe rétrécie par effet d'échange, telle que le DPPH, Varian indique la valeur k = 1,1.

Il suffit d'effectuer des mesures relatives, par rapport à un échantillon étalon, de concentration connue, tel que le DPPH et d'écrire :

$$\frac{N}{N_o} = \frac{k}{k_o} \cdot \frac{V'}{V'_o} \cdot \left(\frac{\delta'}{\delta'_o}\right)^2$$

où N est le nombre de centres et V' le maximum de la dérivée.

Cette méthode n'est applicable que lorsque la forme de la raie est connue. Dans nos études, la concentration diminuant, la raie passait progressivement d'une forme lorentzienne (au centre) à une forme gaussienne, ainsi que nous l'avons déterminé par la méthode de Tikhomirova (§ 1.5) et cette méthode s'appliquait mal, aussi nous avons cherché une méthode ne nécessitant pas la connaissance, à priori, de la forme de raie et s'appliquant toujours directement à la courbe dérivée, c'est-à-dire, à celle que nous enregistrons effectivement.

1.6.2 - 2ème méthode : Premier moment de la courbe dérivée

La formule $\int_{-\infty}^{+\infty} xy'\,dx = \int_{-\infty}^{+\infty} y\,dx = N$ = nombre de centres

permet des mesures relatives du nombre de centres, en comparant les premiers moments des courbes dérivés de l'échantillon et de l'étalon. La détermination de ces premiers moments se fait graphiquement, par la méthode des trapèzes et permet de comparer des raies de formes différentes et inconnues.

1.6.3 - Méthode optique

Une méthode plus rapide et qui permet de contrôler les méthodes précédentes est la mesure de l'absorption, dans la bande 0,4 à 1 µ, des solutions de galvinoxyl à l'aide d'un spectrophotomètre Uvispeck H 700-305 Hilger et Watt*. En comparant la densité optique du solvant (DME ou THF) avec celles de différentes concentrations de CR, pour une longueur d'onde déterminée, on trace une courbe d'étalonnage qui permet par la suite de connaître la concentration d'une solution en mesurant son absorption. On peut ainsi suivre l'évolution de la concentration d'une solution de CR au cours du temps et déterminer la concentration réelle de l'échantillon sur lequel on procède à une

---

* prêté grâce à l'obligence de Monsieur MASSOULIER.

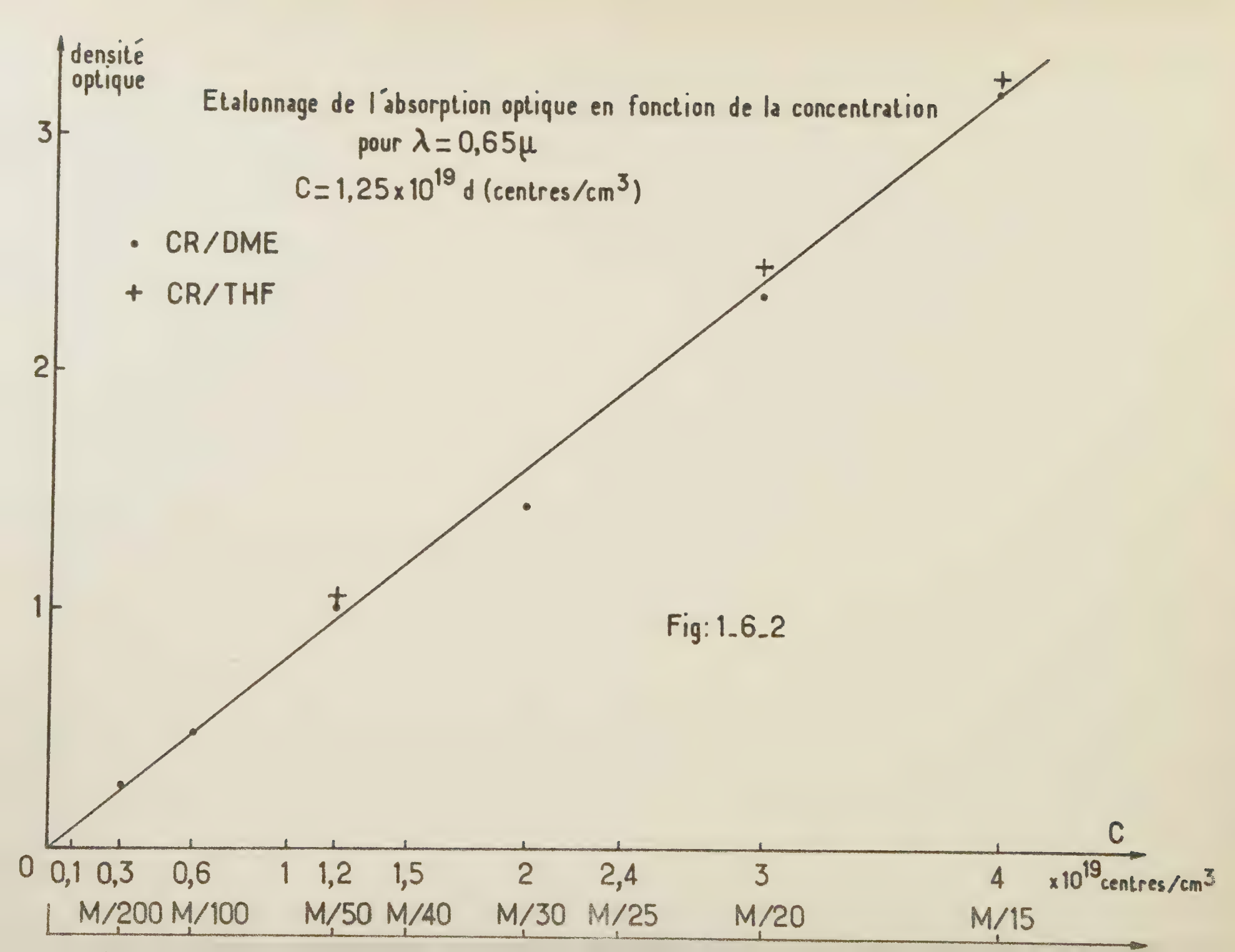

densité optique
Etalonnage de l'absorption optique en fonction de la concentration
pour λ = 0,65μ
C = 1,25 x 10^19 d (centres/cm^3)
• CR/DME
+ CR/THF
3
2
1
0
C
0,1 0,3 0,6 1 1,2 1,5 2 2,4 3 4
x10^19 centres/cm^3
M/200 M/100 M/50 M/40 M/30 M/25 M/20 M/15

Fig: 1_6_2

expérience de polarisation dynamique.

En fait, nous avons tracé deux courbes d'étalonnage, l'une à 0,95µ pour les solutions très concentrées (fig. 1.6.1) et l'autre à 0,65µ pour les solutions moins concentrées (fig. 1.6.2).

1.7 - RETRECISSEMENT PAR EFFET D'ECHANGE |11a|

Par suite de la concentration élevée de nos solutions d'ions paramagnétiques ou de radicaux libres, les raies RPE sont fortement rétrécies par "effet d'échange". On parle d'"effet d'échange" lorsque les ions ou les radicaux viennent en contact, du fait qu'il y a recouvrement des orbitales des électrons célibataires, caractérisé par une intégrale d'échange J_{ij}

$$J_{ij} = \iint \Psi_A(\vec{r}_i)\, \Psi_B(\vec{r}_j)\, \frac{e^2}{\vec{r}_{ij}}\, \Psi_A(\vec{r}_j)\, \Psi_B(\vec{r}_i)\, d\tau_i\, d\tau_j$$

Ψ_A et Ψ_B étant les fonctions d'ondes pour les ions A et B séparés par la distance r_{ij}

$$H_{\text{échange}} = - \Sigma\, J_{ij}\, S_i\, S_j$$

les effets étant à courte distance, il suffit de considérer les proches voisins.

L'apport de ce terme dans l'hamiltonien global des N spins fut calculé par Van VLECK |70| et par DIRAC |27|. Ils calculent le 2ème moment de la raie d'absorption exprimé en fonction des raies individuelles étroites dont elle est composée. Si l'intensité de chaque raie P_{mn} correspond à la probabilité de transition de l'état m à l'état n et se produit à la fréquence ω_{mn}, le 2ème moment, ou carré moyen de la fréquence de résonance :

$$\langle\omega^2\rangle = \frac{\Sigma_m\, \Sigma_n\, \omega_{mn}^2\, P_{mn}^2}{\Sigma_m\, \Sigma_n\, P_{mn}^2}$$

On remarque que le terme d'échange n'intervient pas dans l'expression du 2ème moment, mais il augmente la valeur du 4ème moment défini d'une façon analogue.

Le 2ème moment mesuré à partir du centre de la raie est plus utile et peut être défini par :

$$\langle\Omega^2\rangle = \langle(\omega-\omega_o)^2\rangle$$

où $\omega-\omega_o$ est le décalage de chaque raie par rapport au centre ω_o.

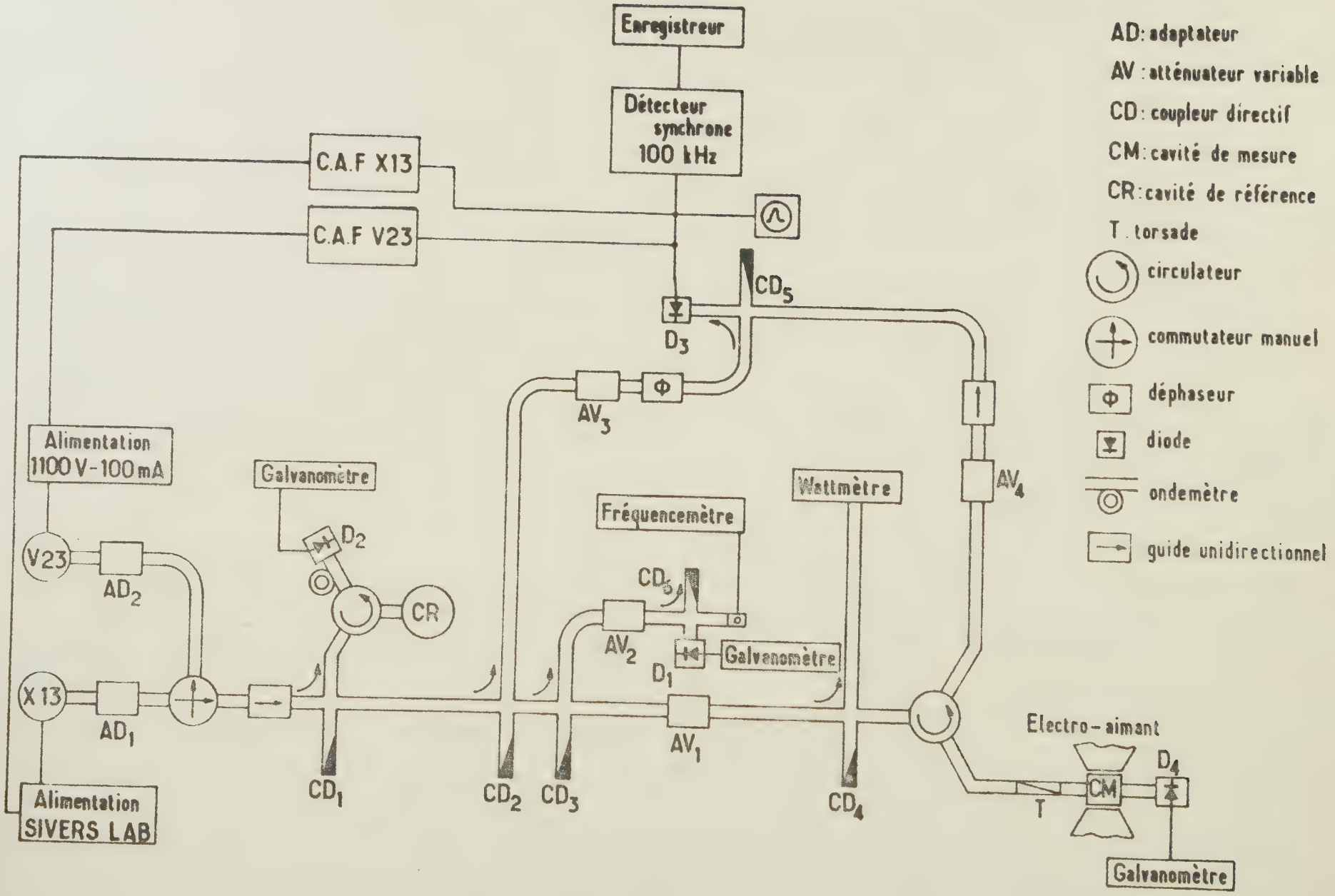


Fig: 2_1_ SPECTROMETRE R.P.E.

CHAPITRE II

DISPOSITIF EXPERIMENTAL

2.1 - LE SPECTROMETRE RPE

Il comprend (voir fig. 2.1).

2.1.1 - Sources hyperfréquences

Nous utilisons 2 klystrons suivant les expériences.

1°/ Un klystron réflex Varian X 13 monté dans un boitier avec une turbine pour le refroidissement. Sa fréquence est réglable de 8,1 à 12,4 GHz. Il délivre environ 320 mW à la fréquence d'utilisation de 10 050 MHz en utilisant le mode 3 3/4, avec les tensions V_a = 500 V (I_a = 60 mA), V_R = 550 V fournies par une alimentation Sivers Lab type SL 5405.

Il est stabilisé en fréquence par un dispositif automatique de fréquence CAF (voir § 2.1) assujetti à la cavité de mesure.

2°/ Un klystron Varian à 2 cavités V 23 également refroidi par turbine à air. Sa fréquence est ajustable de 9,1 à 11 GHz. Il est réglé à 10 050 MHz sur le mode 3 3/4 et délivre environ 3 W sous 1280 V (100 mA). Il est également assujetti sur la fréquence de la cavité de mesure, bien que sa fréquence propre soit assez stable, de façon à suivre les variations de la cavité de mesure, dues en particulier à son échauffement.

Ces deux klystrons sont "adaptés", de façon à fournir le maximum de puissance, à l'aide d'adaptateurs d'impédance, et sont reliés à la ligne principale par l'intermédiaire d'un commutateur manuel Sivers Lab, type SL 5600/61B.

2.1.2 - Alimentation des klystrons

1°/ Alimentation Sivers Lab type SL 5405 pour X 13. Elle fournit :

- une tension anodique réglable de 250 à 700 V avec un débit maximum de 75 mA,
- une tension réflex réglable de 0 à - 700 V,
- une tension filament,
- une tension de modulation en signaux carrés à 1000 Hz.

2°/ Une alimentation Ferisol type SCF 200 pour alimenter le X 13 à faible puissance, pour effectuer les réglages de la cavité, les mesures de surtension, etc.

Elle fournit :

- une tension anodique de 300 V (débit maximum 40 mA),
- une tension réflex de 20 à 300 V,
- des tensions de modulation à 1000 Hz en créneaux et en dent de scie, cette dernière permettant l'observation du mode du klystron sur l'oscilloscope.

3°/ Une alimentation labo pour le V 23. Elle dérive de celle réalisée par THEOBALD |67|.

Un transfo THT fournit 2×1500 V redressé par 2 diodes Sesco 1 N 2911 (voir schéma annexe 7.1.1). Le courant redressé est filtré par 2 cellules en L, puis traverse 5 tubes EL 81 en parallèle (pour obtenir un débit maximum de 150 mA) dont l'impédance interne est commandé par le tube E 80 CC, lui-même sous la dépendance manuelle du potentiomètre de sortie et sous la dépendance automatique d'un dispositif de CAF.

La tension de sortie est ajustable de 850 à 1350V dans la plage régulée. Une batterie de condensateurs élimine les oscillations parasites. Un alternostat à l'entrée permet d'appliquer progressivement la tension d'alimentation secteur pour éviter une surcharge temporaire des diodes de redressement.

Cette alimentation comporte en plus une modulation de la tension anodique par le secteur alternatif au moyen d'un transfo de rapport 1, afin de visualiser le mode du V 23 sur l'oscilloscope.

4°/ Une alimentation labo pour le filament du V 23. Afin de ne pas abréger l'existence du klystron de puissance, par la surintensité à la mise sous tension du filament froid, nous avons réalisé une alimentation à courant constant réglable (voir schéma annexe 7.1.2).

2.1.3 - Dérivation n° 1 vers cavité de référence

Un coupleur d'environ 20 dB alimente une cavité de référence TE_{011} cylindrique, de surtension élevée ($Q \approx 10\,000$) travaillant par réflexion. Elle sert pour les mesures de surtension de la cavité de mesure. On branche le CAF sur la cavité de référence, ce qui assujettit la fréquence du klystron sur celle-ci, après s'être placé au creux de l'absorption de la cavité de mesure. On modifie manuellement la fréquence de la cavité de référence, ce

qui entraîne la fréquence du klystron, jusqu'à mi-hauteur du creux d'absorption de la cavité de mesure, le maximum étant déterminé préalablement. Cette opération s'effectue en fait à niveau constant, à l'aide de l'atténuateur variable principal, de façon à s'affranchir de la variation de puissance du klystron.

On répète l'opération de part et d'autre du minimum et on lit chaque fois la fréquence sur le fréquencemètre Hewlett Packard. On obtient directement $\Delta\nu$ d'où $Q = \frac{\nu}{\Delta\nu}$

2.1.4 - Dérivation n° 2 vers le fréquencemètre

Un coupleur d'environ 20 dB alimente la prise coaxiale du fréquencemètre Hewlett Packard, modèle HP 5245 L, en passant par un atténuateur variable calibré Philips PP 4150 nécessaire pour abaisser le niveau lorsqu'on passe du X 13 au V 23. Une dérivation secondaire alimente un cristal de référence qui permet de contrôler sur un galvanomètre le bon fonctionnement de la source hyperfréquence et la constance de la puissance délivrée, sans être obligé d'effectuer une mesure de puissance à chaque manipulation.

2.1.5 - Dérivation n° 3 : méthode du leakage

Un coupleur d'environ 20 dB injecte sur le cristal principal de détection de la RPE, par l'intermédiaire d'un atténuateur variable calibré Sivers Lab PM 7101 X et d'un déphaseur Philips PP 4140 X (voir fig. 2.1) une onde hyperfréquence de référence qui va interférer avec l'onde réfléchie par la cavité. Ce dispositif, appelé "leakage" (courant de fuite) par Varian, permet de travailler à niveau constant sur le cristal, en un point précis de sa caractéristique, en particulier, dans la zône linéaire, pour 300 µA et un cristal 1 N 23 F. Il permet accessoirement d'obtenir l'absorption ou la dispersion RPE en jouant sur la phase de l'onde de référence.

2.1.6 - Dérivation n° 4 : mesure de la puissance

Après l'atténuateur variable principal calibré Sivers Lab PM 7101 X de 60 dB, destiné à faire varier la puissance reçue par la cavité de mesure, on trouve un coupleur directif de 21,8 dB qui alimente un milliwattmètre modèle TS 35/AP.

Ensuite, un circulateur miniature à ferrite LTT type R 2908 B conduit à la cavité de mesure.

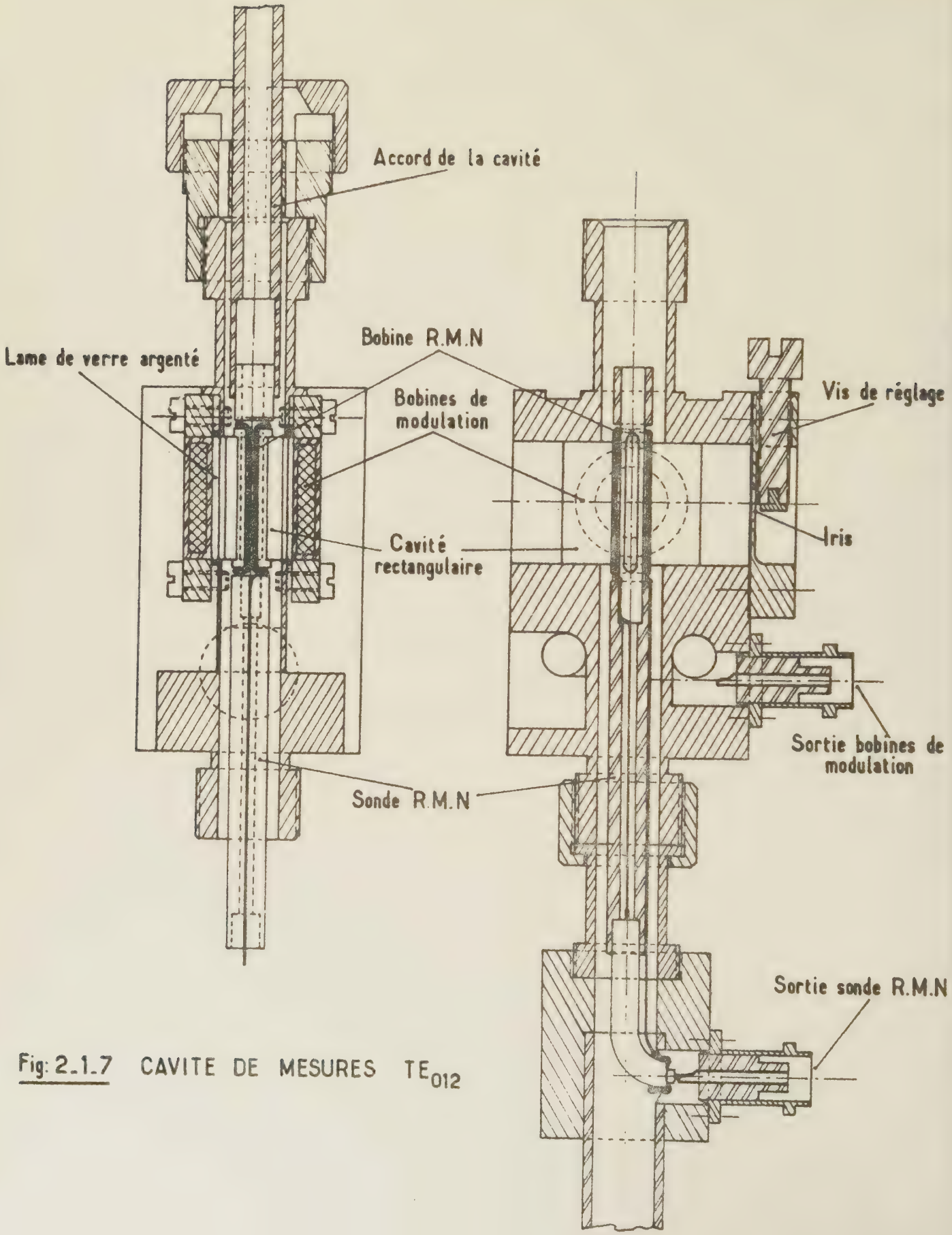


Fig: 2_1_7 CAVITE DE MESURES TE_{012}

2.1.7 - Cavité de mesure

C'est une cavité rectangulaire TE_{012} réalisée au laboratoire avec la collaboration technique de M. Moréra (voir fig. 2.1.7). Elle ressemble à la cavité du spectromètre Varian, mais elle est calculée pour résonner à vide vers 10250 MHz, ce qui, compte-tenu de l'échantillon, de la sonde RMN avec son support en téflon et d'un tube de téflon qui isole thermiquement la cavité de l'échantillon, amène la résonance en charge vers 10050 MHz. En fait, un tube supplémentaire en téflon qui pénètre partiellement dans la cavité permet un réglage fin de la fréquence de résonance, la cavité n'étant pas accordable mécaniquement. Un iris réglable à l'entrée de la cavité permet de faire varier le coefficient de couplage. Un petit iris à la sortie permet de connaître la puissance emmagasinée dans la cavité.

Après usinage, le laiton a été argenté (2µ), puis doré (1µ). Les côtés sont constitués par des plaques de verre mince recouvert d'un dépôt d'argent doré. Ces parois en verre permettent de laisser passer le champ de modulation à 100 kHz pour la RPE. Des bobines plates sont disposées derrière les plaques de verre, en position d'Helmholtz et permettent d'obtenir toutes les modulations : 100 kHz pour la détection synchrone de la RPE, 50 Hz pour la visualisation oscilloscopique, 80 Hz pour la détection synchrone de la RMN.

La cavité vide a une surtension de 2500. Equipée de la sonde RMN, la surtension n'est plus que de 1500. Avec un échantillon, elle est de l'ordre de 1000.

Le champ magnétique hyperfréquence dans la cavité peut être calculé théoriquement, en fonction de la puissance absorbée, d'après INGRAM [38].

Dans un guide TE_{01} :

$$B^2 = Q\,P\,\frac{\sqrt{1 - (\frac{\lambda}{2a})^2}}{30\,\pi\,a\,b}$$

où a = 22,86 mm (0,9 inch)
b = 10 mm (0,4 inch)

B = amplitude du champ hyperfréquence.

Pour une cavité TE_{012} et une fréquence de 10 050 MHz (λ = 2,98 cm)

$$2\,B_{2\,(\text{gauss})} = 2{,}96.10^{-2}\,\sqrt{QP}_{(\text{watts})}$$

B_2 étant l'amplitude de la composante tournante du champ hyperfréquence.

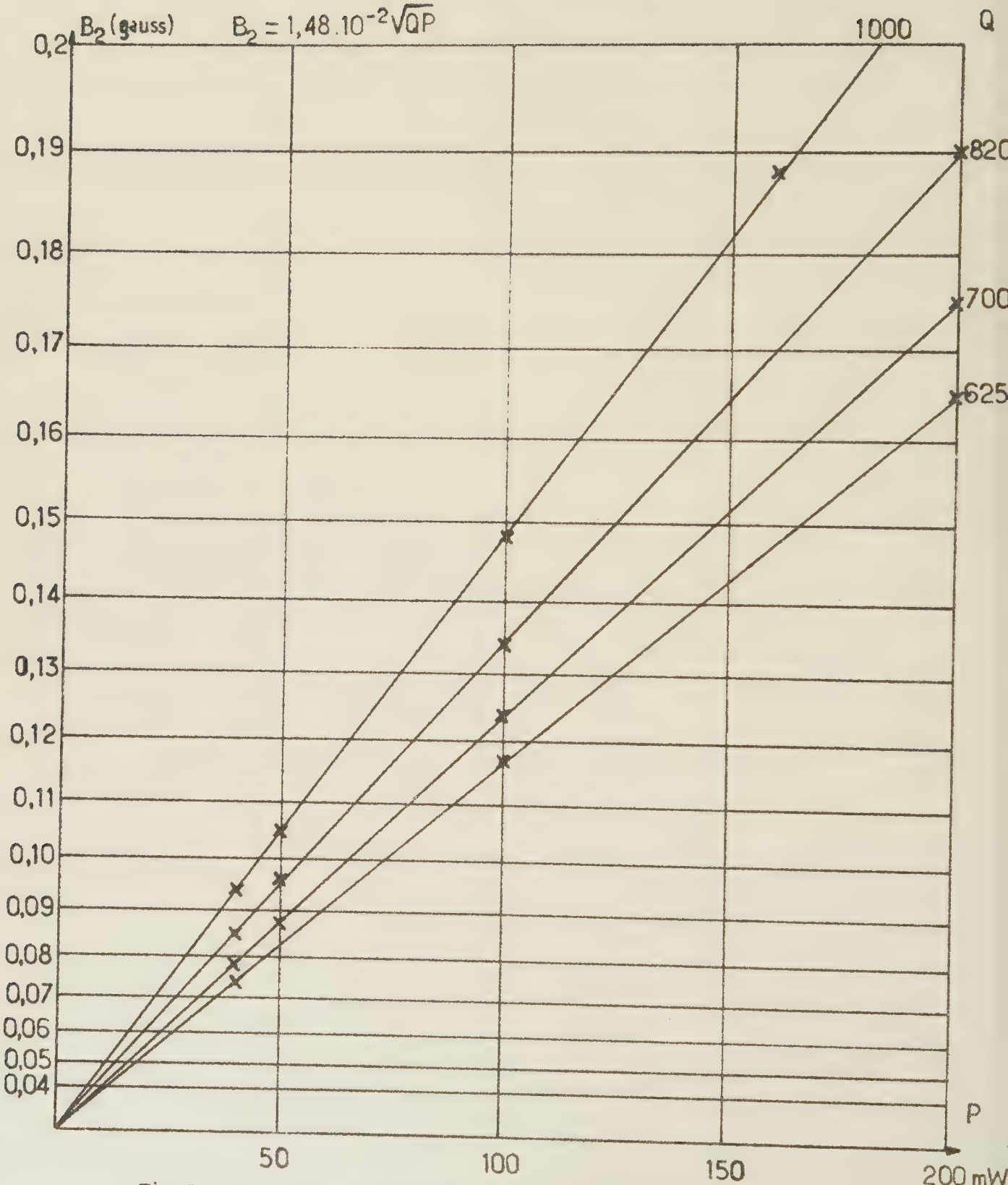


Fig: 2_1_8 Champ hyperfréquence dans une cavité TE_{012}

L'abaque de la fig. 2.1.8 donne la valeur de B en fonction de la puissance pour différentes valeurs de Q.

Ex. Q = 1000 , P = 200 mW $\Rightarrow$ B_2 = 0,21 gauss

P = 2 W $\Rightarrow$ B_2 = 0,665 gauss

La fig. 2.1.9 donne la topographie des champs électrique et magnétique dans la cavité, ainsi que la position de l'échantillon, qui se trouve au maximum du champ magnétique et au minimum du champ électrique.

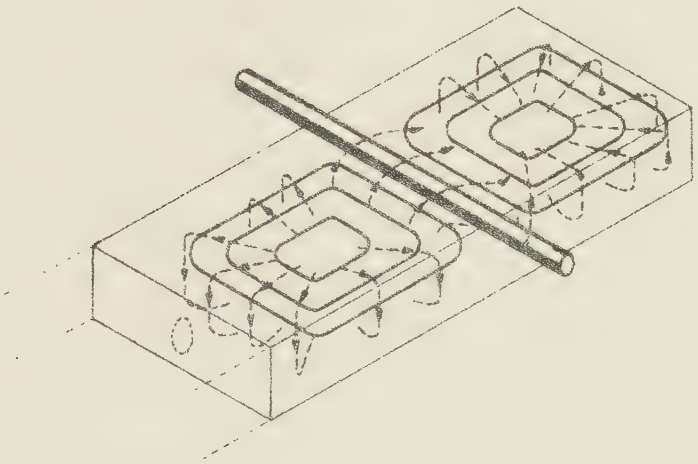


FIG. 2.1.9 Répartition des champs électrique (- - -) et magnétique (—) dans une cavité rectangulaire TE_{012}.

2.1.8 - Sonde RMN

A l'intérieur de la cavité, dans l'axe, et disposé sur un mandrin en téflon, est bobinée la self du circuit oscillant de l'autodyne (voir fig. 2.2.5). C'est une bobine rectangulaire de 6 x 25 mm formée de 10 tours de fil de Cu émaillé de 2/10 mm de diamètre, placée dans le plan du champ statique B_0 et dont les côtés verticaux sont perpendiculaires aux champs électrique et magnétique hyperfréquences, les petits côtés horizontaux se trouvant en dehors de la cavité proprement dite, dans la partie cylindrique de raccordement.

2.1.9 - Contrôle automatique de fréquence (CAF)

Réalisé au laboratoire, avec la collaboration technique de M. Gauret, le dispositif de contrôle automatique de fréquence s'inspire des réalisations du laboratoire du Pr. UEBERSFELD, de JUNG |40|, modifié par MM. SARDOS |61| et Y. SERVANT |63|. Le principe, déjà utilisé par Varian, dans son spectromètre, est de moduler le réflecteur du klystron à une fréquence, ici de 235 kHz, d'amplifier le signal recueilli sur le cristal terminal (D3) après séparation d'avec le signal RPE et de comparer la phase de ce signal amplifié avec celle d'une onde de référence. Le déphasage ayant été préalablement réglé à zéro lorsque la cavité est à la résonance, un écart à la résonance entraîne un déphasage, qui par une détection de phase produit une tension continue qui corrige en plus ou en moins la tension réflexe du klystron et bloque ainsi le klystron sur la fréquence de résonance de la cavité choisie (voir fig. 2 - § 7.1.3).

Deux modèles ont été réalisés sur ce principe. Le premier pour le klystron X 13 (voir schéma annexe 7.1.3). Le deuxième pour le klystron V 23 (voir schéma annexe 7.1.4) en diffère légèrement en ce sens qu'il doit agir sur la tension anodique, car le V 23 n'est pas réflex. La haute tension débitant 100 mA, nécessite une certaine puissance de commande ; ce problème a été résolu, en appliquant le signal de correction sur le tube de stabilisation de l'alimentation du V 23 |57|.

Les performances sont les suivantes : la zône stabilisée est de ± 25 V ce qui permet de décrire le mode du klystron sans décrochage de la stabilisation. La stabilité en fréquence, à court terme, dépend de la surtension de la cavité qui sert de discriminateur de fréquence. Avec une bonne cavité (Q = 10 000), la variation instantanée n'est que de quelques dizaines de Hz, et le facteur de stabilisation est de 420 (voir § 7.1.3).

2.1.10 - Electro-aimant et son alimentation

C'est un électro-aimant VARIAN modèle V 4007 dont les pièces polaires ont un diamètre de 6" (15 cm) et dont l'entrefer ajustable a été réglé à 2" 1/4 (56 mm) pour permettre le passage de la cavité de mesure de RPE. Il est refroidi par de l'eau sous pression et alimenté en courant continu par l'alimentation VARIAN V 2200 A. Il comporte 2 bobines montées en série. Le courant maximum est de 1,45 A et la chute de tension de 760 V par bobine, soit 1320 V au total par rapport à la masse. Consommation 1,1 kW. Chaque bobine est constituée de 2 enroulements dont la résistance à froid est de

120 ohms et en fonctionnement de 131 ohms, soit en tout (pour les 2 bobines en série) 480 et 524 ohms, respectivement. Poids 471 kg.

L'alimentation Varian V 2200 A de courant continu stabilisé fonctionne sur secteur 115 V, 35 A maximum. Elle possède une entrée reliée à une unité de balayage lent V 4281 qui comporte 12 vitesses de balayage.

La topographie du champ prévoit pour un entrefer de 2" et un champ B_0 = 3300 gauss, une inhomogénéité de 0,25 G à r = 5 mm du centre dans le plan médian (z = 0) et de 0,2 G à z = 1 cm suivant l'axe (r = 0).

2.1.11 - La modulation à 100 kHz

Le choix de 100 kHz comme fréquence de modulation résulte d'un compromis entre le bruit du cristal et la largeur des raies RPE.

Nous utilisons un cristal Sylvania 1N 23F dont le rapport de température de bruit t = 1,7 dB et la perte de conversion $L = \frac{1}{G_c}$ = 5,0 dB, où G_c = gain de conversion, est constant en régime linéaire.

Le bruit du cristal diminue quand la fréquence ν augmente.

$$t = 1 + \gamma \frac{P}{\nu} \quad \text{en détection linéaire}$$

P désignant la puissance de la porteuse hyperfréquence non modulée atteignant le cristal et γ un coefficient caractéristique du cristal.

Au-delà de 1 MHz ce bruit est sensiblement constant et c'est le bruit de l'amplificateur MF, suivant le cristal, qui limite les performances, ce bruit augmentant avec la fréquence. Compte-tenu de ces deux sources de bruit (cristal + ampli MF) la meilleure fréquence se situe entre 20 et 30 MHz.

Mais, par ailleurs, la modulation de la raie d'absorption RPE produit un élargissement approximativement égal à la fréquence de la modulation

$$\delta B \simeq \frac{\omega}{\gamma_e}$$

soit pour 30 MHz, $\delta B \simeq 10$ gauss.

On adoptera la valeur de 100 kHz, pour laquelle l'élargissement dû à la modulation est de 35 mG et on se limitera, en principe, à l'étude des raies supérieures à 10 fois cette valeur, soient 350 mG. Des raies plus fines seront élargies artificiellement par la modulation, si elles ne le sont pas déjà par l'inhomogénéité du champ magnétique B_0.

On pensait qu'il était impossible d'observer des raies de largeur inférieure à 10 fois la largeur équivalente de la modulation, soit ici

350 mG |41|. HYDE et BROWN |37| ont montré qu'il n'en était rien et que les raies sont observables, en admettant néanmoins un certain élargissement. C'est ce que l'on peut voir dans le tableau suivant, où figurent les résultats comparés obtenus avec une détection superhétérodyne et une détection synchrone à 100 kHz.

	Superhétérodyne	Modulation à 100 kHz
largeurs	35 mG	60 mG
de	84 mG	108 mG
raie	100 mG	116 mG

Nous avons nous-même obtenu des raies dérivées, de largeur entre pics δ' = 35 mG, ce qui donne δ = 60 mG (voir § 5.C.2.2).

Le générateur de modulation à 100 kHz est décrit en annexe (§ 7.1.5).

2.2.- LE SPECTROMETRE RMN

2.2.1 - L'oscillateur autodyne

2.2.1.1 - Principe

L'oscillateur autodyne est aussi appelé récepteur régénérateur ou oscillateur marginal. De nos jours, on utilise presque exclusivement des récepteurs superhétérodynes pour la réception radio normale, et les ingénieurs connaissent mieux l'autodyne sous le nom de "grid-dip", qui est employé comme ondemètre.

Grosso modo, tout oscillateur à réaction en classe A, s'il est appliqué à la détection du signal RF, peut être appelé autodyne. Cependant, il existe des conditions supplémentaires liées à la non linéarité des caractéristiques du tube. Quoique de construction simple, le détecteur autodyne est un appareil plutôt compliqué, parce qu'un seul tube doit simultanément produire le signal RF, démoduler la porteuse, détecter de petites variations dans l'enveloppe de cette porteuse et finalement amplifier ces variations, tout ceci avec le meilleur rapport signal/bruit possible. Le mérite spécifique de l'autodyne est que tout ce programme peut être mené à bonnes fins avec des moyens simples. Pour des applications spéciales, telle que la spectroscopie de RMN à haute résolution, un matériel de performances meilleures a

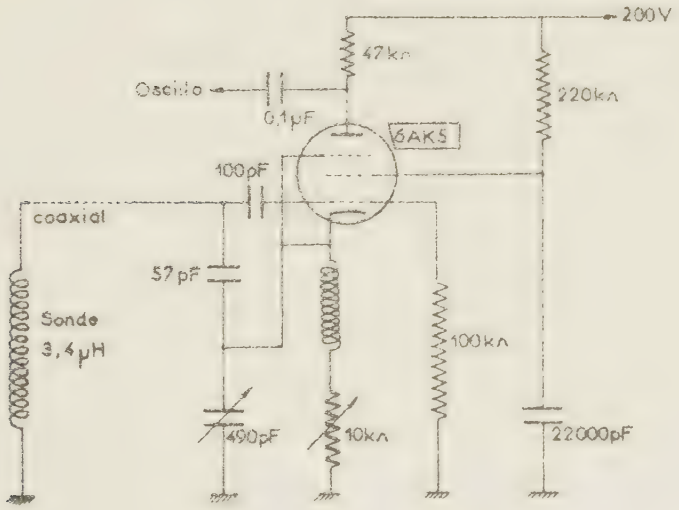
été réalisé, mais il est cher et bien plus complexe. On peut illustrer la résonance magnétique au moyen d'un autodyne, réalisé soi-même facilement et à peu de frais.

Par suite de difficultés dans l'analyse mathématique, le développement récent du récepteur autodyne fut surtout empirique ; c'est encore plus vrai pour le détecteur oscillateur à découpage ou le récepteur super-régénérateur.

La RMN fut détectée pour la première fois, en 1945, par une méthode de pont, mais elle fut également observée par POUND et KNIGHT avec un détecteur autodyne à double triode couplées par la cathode. La détection autodyne fut aussi utilisée pour la découverte de la RPE, par ZAVOISKY, KOSIREV et SALEKOV, en 1945.

2.2.1.2 - Oscillateur Colpitts

Nous avons d'abord utilisé un oscillateur Colpitts (voir fig. 1).



Oscillateur autodyne COLPITTS
FIG. 1

Son principe est le suivant :

L'apport d'énergie au circuit oscillant est réalisé grâce à l'apparition d'une résistance négative dans le circuit résonnant du tube. On peut

obtenir une détection grille ou plaque en faisant varier la polarisation de la cathode. On cherche le meilleur réglage en agissant sur le condensateur variable de 490 pF, ce qui modifie naturellement la fréquence ; on peut aussi faire varier les tensions d'anode ou d'écran. On peut couvrir une large gamme de fréquence (10 à 120 MHz) en changeant la bobine porte-échantillon. On peut prévoir un découpage extérieur, en faisant une prise intermédiaire sur la résistance de fuite de grille. Suivant que l'on opère en détection plaque ou grille, le signal est positif ou négatif (voir fig. 2) ; en augmentant la polarisation de la cathode, le signal augmente jusqu'à un point où les oscillations s'arrêtent.

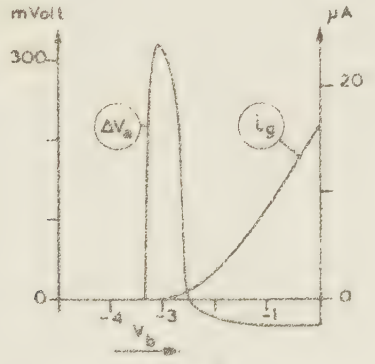


Fig. 2

Signal de sortie, en fonction de la polarisation de grille. On a tracé également le courant de grille.

2.2.1.3 - Oscillateur de Wang [72]

Puis, nous avons utilisé un oscillateur de Wang que nous avons modifié pour notre usage.

C'est essentiellement un oscillateur-détecteur à contre-réaction, destiné à détecter la RQN, dont les signaux très faibles nécessitent un spectromètre à haute sensibilité (fig. 3).

L'oscillateur se compose d'un circuit Colpitts avec contre-réaction obtenue au moyen de capacités réparties, tandis que le détecteur est une combinaison des types à charge de plaque et de grille.

Le tube 6 AK 5 opère simultanément comme oscillateur HF et comme détecteur.

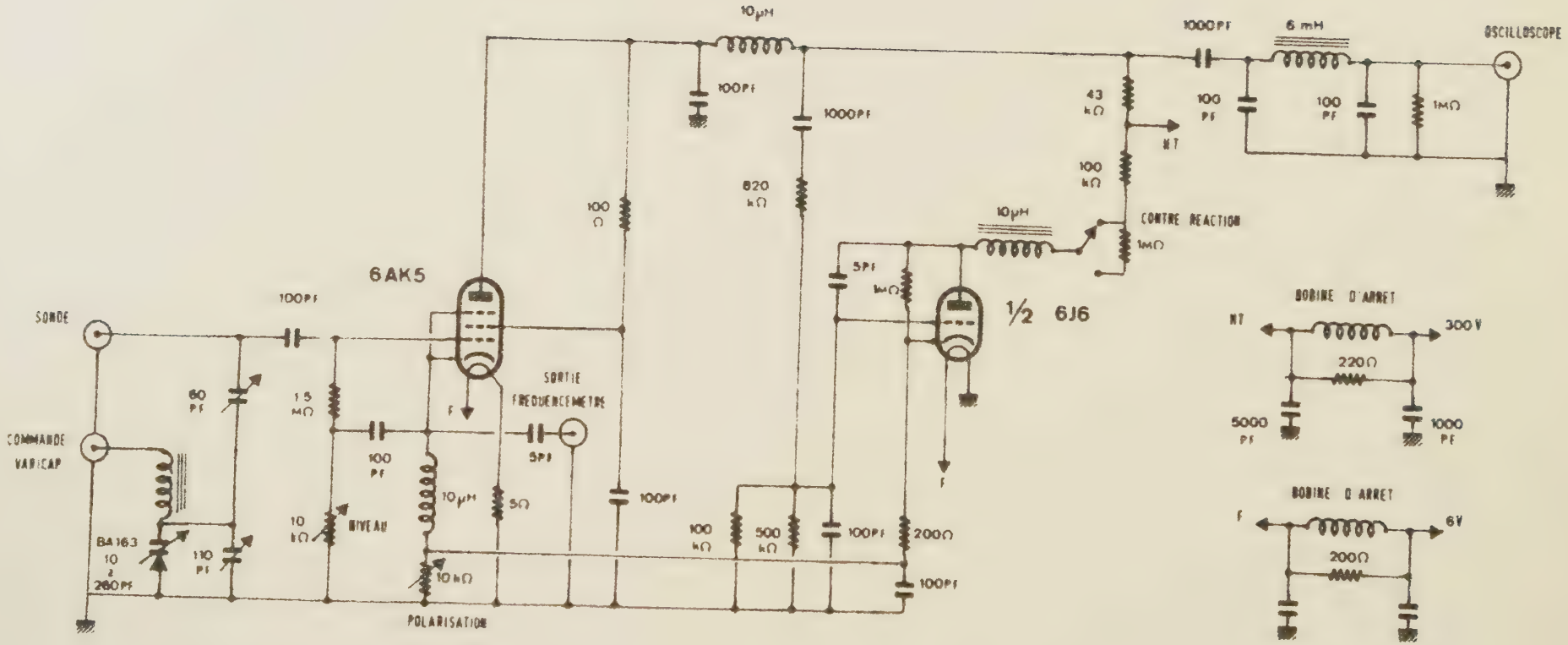


fig: 3 . OSCILLATEUR _ DETECTEUR DE WANG

Ce circuit présente l'avantage d'une seule entrée sur le circuit oscillant HF et évite un détecteur supplémentaire qui autrement serait connecté au circuit oscillant avec diminution du Q.

Le taux d'excitation de l'oscillateur est commandé par la résistance de "régénération" de 1,5 MΩ de la charge de grille.

Quand la raie de résonance est balayée, une diminution de la tension HF due à l'absorption de l'échantillon se produit dans le circuit oscillant et se trouve détectée sur la plaque de la 6 AK 5. On obtient un signal d'absorption correspondant à la partie imaginaire de la susceptibilité nucléaire.

Le réglage de l'oscillateur se fait en ajustant la polarisation de la grille au voisinage du cut-off. Comme on utilise un potentiomètre dans la cathode, le réglage est extrêmement lent. L'amplitude HF de grille est réglée de façon à être légèrement plus grande que la tension de polarisation (classe B_1 ou B_2). A la pointe du signal HF, la grille est seulement très légèrement positive (classe B_2).

Les paramètres du circuit sont réglés de telle sorte que la pente de la caractéristique soit la plus abrupte possible pour obtenir une bonne détection. Cependant, quand un signal apparaît, la polarisation diminue légèrement (voir fig. 4) et annule un peu la détection. La contre-réaction neutralise cette perte et renforce le signal.

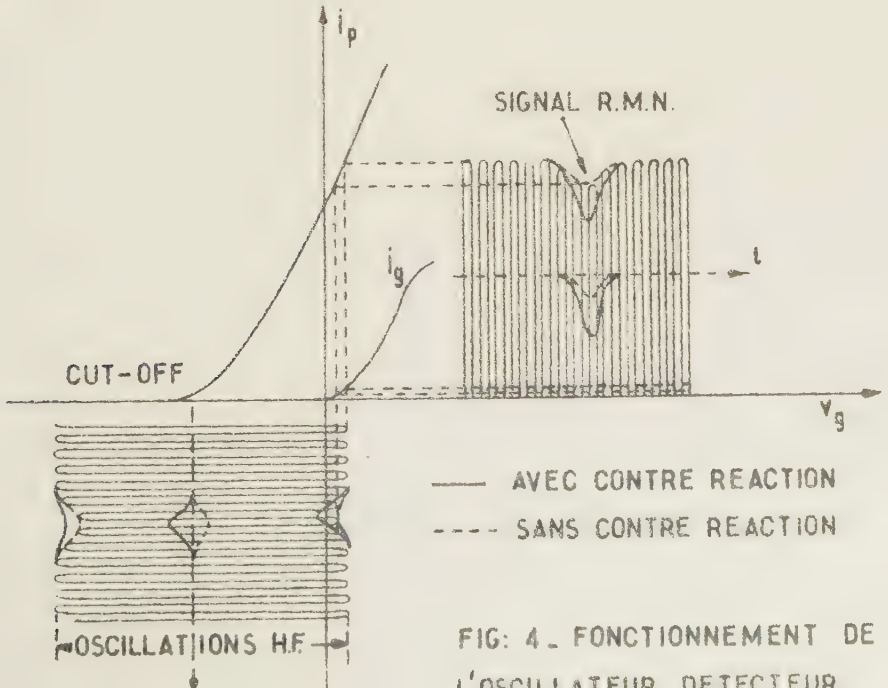


FIG: 4 - FONCTIONNEMENT DE L'OSCILLATEUR DETECTEUR

Un autre facteur qui augmente le rapport signal/bruit est le fait que la constante de temps RC ($\simeq 10^{-3}$ s) du réseau couplé à la grille de la 6 J 6 est réglée pour s'adapter à l'inverse de la largeur de la raie de résonance. Ainsi une caractéristique sélective de fréquence pour le circuit est incorporée à l'intérieur de la boucle de contre-réaction associée à la 6 J 6. De cette manière, on peut éviter l'emploi d'un amplificateur à bande étroite et à gain élevé dans l'étage suivant.

Nous avons introduit un réglage fin de la fréquence par diode varicap,modèle BA 163.permettant l'accord, à 100 Hz près, en manoeuvrant un potentiomètre raccordé au circuit oscillant par un cable souple, ce qui évite les vibrations du boitier de l'autodyne et permet la commande à distance.

2.2.2 - Sonde RMN

2.2.2.1 - Théorie

L'impédance de la bobine qui, à vide, est :

$$z_o = r_o + j\, L_o\, \omega_o$$

devient, lorsque l'échantillon paramagnétique est porté à la résonance

$$z = r_o + j\, L\, \omega_o = r_o + j\, \omega_o (1+k\chi)\, L_o$$

k étant le coefficient de remplissage

χ la susceptibilité magnétique transverse : $\chi = \chi' - j\,\chi''$

$$z = r_o + k\,\chi''\,\omega_o\, L_o + j\,\omega_o (1+k\chi')\, L_o$$

Les variations relatives sont :

$$\frac{\Delta r}{r_o} = \frac{k\,\chi''\,\omega_o\, L_o}{r_o} = k\,\chi''\,Q \quad \text{et} \quad \frac{\Delta L}{L_o} = k\,\chi'$$

C'est $\frac{\Delta r}{r_o}$ que nous mesurons.

La susceptibilité statique étant χ_o, la susceptibilité à la résonance

$$\chi'' = Q_p\, \chi_o$$

Q_p étant le coefficient de qualité de la raie. Pour une raie de protons de l'eau (dopée), de largeur à mi-hauteur 0,1 gauss à 15 MHz (3500 gauss)

$$Q_p = \frac{\nu_o}{\delta\nu} = \frac{B_o}{\delta B} = \frac{3500}{0,1} = 35\,000$$

La susceptibilité $\chi'' = 35\,000.3,4.10^{-9} = 119.10^{-6}$ J/T^2 ($\chi_o = 3,4.10^{-9}$ J/T^2)

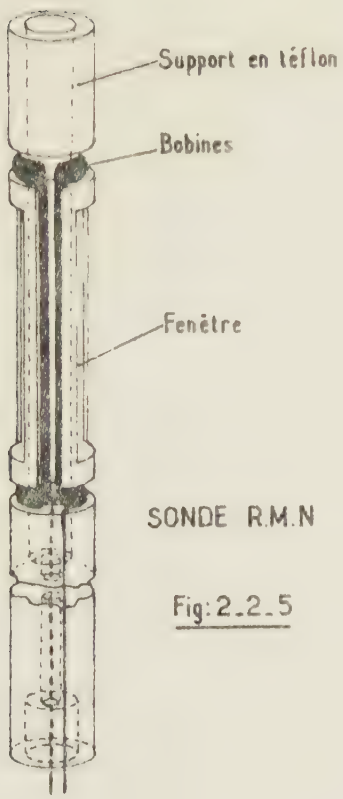
La variation relative de résistance de la bobine :

Pour Q = 50, k = 0,2 $\qquad \frac{\Delta r}{r_o} = 0,2.1,2.10^{-4}.50 = 1,2.10^{-3}$

ce qui conduira à une variation de l'ordre du mV sur la grille du tube de l'autodyne.

2.2.2.2 - Sonde utilisée

Elle est constituée de 10 tours de fil de Cu ayant 0,2 mm de diamètre, bobinés en forme de cadre rectangulaire (voir fig. 2.2.5) de 6 x 25 mm sur un mandrin en téflon.



SONDE R.M.N

Fig: 2.2.5

Ses caractéristiques électriques, déterminées au Q mètre, sont les suivantes :

Q = 50

L = 2,7 µH $\Rightarrow$ Lω ≃ 250 Ω

$r_{HF} = \frac{L\omega}{Q} = 5\ \Omega$

$R_{(continu)} = 0,4\ \Omega$

Le champ magnétique HF, produit au centre, a pour valeur B_1 (gauss) = 13,6 i (ampères).

Le courant HF :

$$i = \frac{V}{L\omega} = \frac{V}{rQ} = \frac{V}{250}$$

V étant la ddp aux bornes de la bobine.

Le niveau d'oscillation de l'autodyne étant repéré sur l'entrée du fréquencemètre par un voltmètre dont l'indication $v = \frac{V}{100}$

niveau contrôle autodyne	V = 100 v (bobine)	$i = \frac{V}{250}$ (mA_{eff})	$B_1^{(mG)} = 13,6\ i^{(mA)}$	
			(mG_{eff})	amplitude (mG_{max})
1 mV_{eff}	0,1 V	0,4	5,4	7,7
3 mV_{eff}	0,3 V	1,2	16,2	23,1
10 mV_{eff}	1 V	4	54	77

2.3 - DETERMINATION DU FACTEUR g

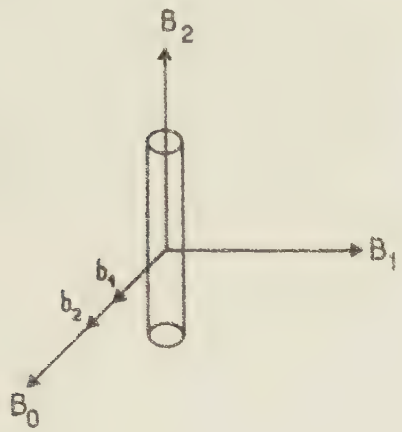
2.3.1 - Principe

La mesure précise du facteur g avec un spectromètre RPE suppose un fréquencemètre pour connaître ν_e et un fluxmètre nucléaire pour mesurer le champ magnétique continu. Ces deux mesures ont lieu successivement, la sonde à protons étant positionnée à l'emplacement de la cavité, ce qui introduit une cause d'erreur, le champ mesuré à l'aide du fluxmètre nucléaire n'étant pas exactement le même que celui de la résonance électronique.

Grâce à la mise en oeuvre de l'appareillage de double résonance, on peut observer, en même temps, la RPE et la RMN sur le même échantillon, en l'occurence des radicaux libres en solution dans un solvant protonique [60].

Pratiquement, on met en oeuvre 5 champs magnétiques, à savoir : le champ continu B_o, le champ HF (15 MHz) B_1, le champ hyperfréquence (10 050 MHz) B_2 et les champs de modulation b_1(80 ou 120 Hz) pour la RMN et b_2(100 kHz) pour la RPE (voir fig. 1). On utilise 2 détections synchrones et 2 enregistreurs (ou un enregistreur double). On règle, à l'aide du balayage lent (variation très lente de B_o), la RPE à la résonance, c'est-à-dire, le signal dérivé à zéro, donc dans la partie la plus sensible de la courbe, on réduit l'amplitude du balayage en se plaçant dans la gamme la plus lente (56 mG par mm) et on ajuste la fréquence de résonance nucléaire, à l'aide d'un potentiomètre qui commande une diode varicap, de façon à amener aussi le signal nucléaire dérivé à zéro, donc au centre de la RMN. A ce moment, on lit pratiquement simultanément ν_e et ν_p à l'aide du fréquencemètre. On peut opérer avec un échantillon d'environ 10 mm^3, le spectromètre RPE étant bien

assez sensible et le signal RMN peut alors - si nécessaire - être augmenté, dans certains cas, par PDN.



Champs magnétiques appliqués à l'échantillon:

B_0 continu
B_1 à 15 MHz
B_2 à 10050 MHz
b_1 à 120 Hz
b_2 à 100 kHz

Fig. 1 - Champs magnétiques appliqués à l'échantillon.

2.3.2 - Incertitude sur la valeur de g

Les formules reliant g à ν_e et ν_p sont les suivantes :

$$\nu_e = g \frac{\mu_B}{h} B_0 \qquad (1) \qquad \text{et} \qquad B_0 = \frac{2\pi\ \nu_p}{\gamma_p} \qquad (2)$$

d'où

$$g = \frac{h\gamma_p}{2\pi\ \mu_B} \cdot \frac{\nu_e}{\nu_p} = \hbar \frac{\gamma_p}{\mu_B} \cdot \frac{\nu_e}{\nu_p} = F \frac{\nu_e}{\nu_p} \qquad (3)$$

Nous avons donc à considérer deux sortes d'erreur :

a) Incertitudes sur les constantes fondamentales

$$F = \hbar \frac{\gamma_p}{\mu_B} \qquad (4)$$

Nous avons adopté les valeurs les plus récentes (1969) recommandées par TAYLOR, PARKER et LANGENBERG dans une mise au point récente [65]

$\hbar$ = 1,054 591 9 (80).10^{-34} J.s

μ_B = 9,274 096 (65).10^{-24} J/T

γ_p = 2,675 127 0 (82).10^8 rad/s.T (eau)

d'où $$F = 3{,}042\ 065.10^{-3}$$

et $$\frac{\Delta F}{F} = \frac{\Delta \bar{h}}{\bar{h}} + \frac{\Delta \gamma_p}{\gamma_p} + \frac{\Delta \mu_B}{\mu_B} = 18.10^{-6} \qquad (5)$$

b) Précision des mesures

La formule (3) montre que l'erreur expérimentale est celle sur les fréquences ν_e et ν_p. Compte-tenu de la stabilité des oscillateurs et de l'erreur commise sur la concordance des résonances électroniques et nucléaires, on considère que l'incertitude sur les mesures est :

$$\Delta\nu_e = 1\ \text{kHz} \qquad \frac{\Delta\nu_e}{\nu_e} = 10^{-7}$$

d'où

$$\Delta\nu_p = 100\ \text{Hz} \qquad \frac{\Delta\nu_p}{\nu_p} = 6{,}7.10^{-6}$$

L'incertitude globale sur la détermination absolue de g est donc :

$$\frac{\Delta g}{g} = \frac{\Delta F}{F} + \frac{\Delta\nu_e}{\nu_e} + \frac{\Delta\nu_p}{\nu_p} = 2{,}5.10^{-5} \qquad (6)$$

$$\Delta_g = 5.10^{-5}$$

On peut se demander si le fait d'utiliser le rapport gyromagnétique des protons de l'eau, à la place de celui des protons du solvant effectivement employé, n'affecte pas la précision des résultats. Il est facile de voir que l'erreur que nous avons admise sur ν_p est supérieure au shift chimique. Remarquons également que la présence des spins électroniques des radicaux libres ne provoque pas un élargissement gênant des raies nucléaires. En effet, on a trouvé, dans le cas du galvinoxyl M/10 dans DME (6.10^{19} spins/cm^3) un $T_1 = 0{,}435$ s*, ce qui dans l'hypothèse $T_1 = T_2$, conduit à un $\delta B = 2/\gamma_p T_2 = 0{,}17$mG ou 0,7 Hz, ce qui est négligeable devant le shift des différents protons par rapport à ceux de l'eau (pour le THF les shifts sont de 16 et 45 Hz, à 15 MHz).

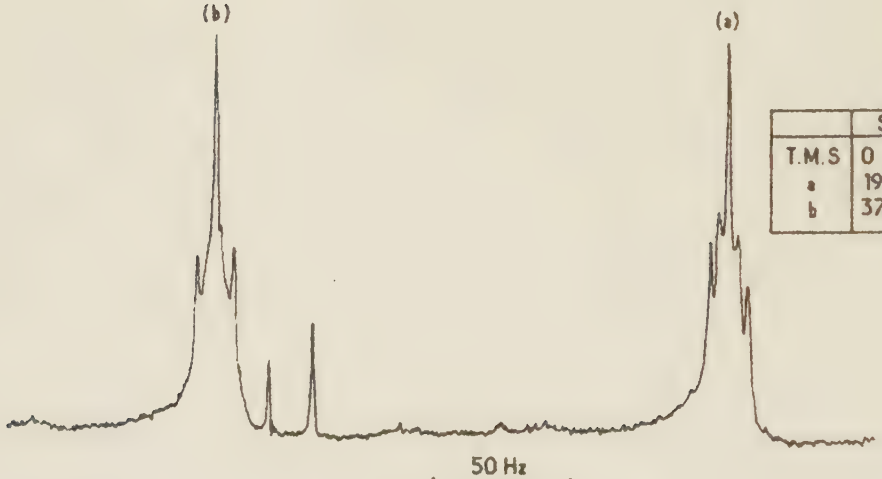
En fait, les raies nucléaires sont, le plus souvent, élargies par suite de l'inhomogénéité du champ magnétique et c'est pour cela qu'il est intéressant d'opérer sur un échantillon de faible volume.

Nous avons vérifié également l'effet négligeable du shift paramagnétique, en réalisant des spectres RMN-HR avec un spectromètre Varian 100 MHz

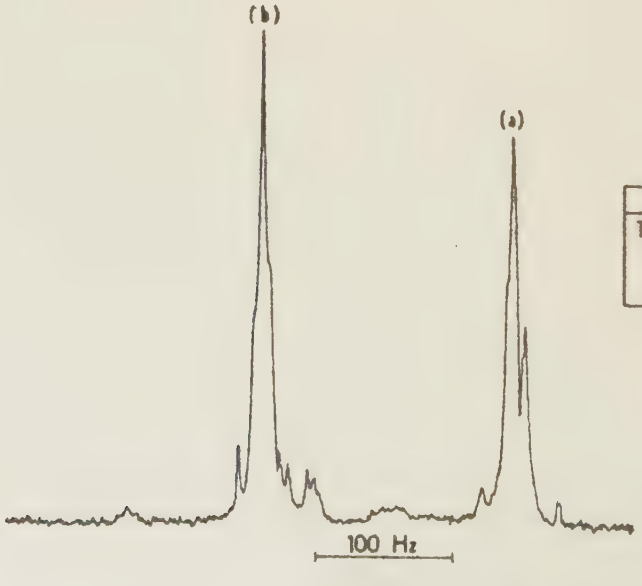
* à 60 MHz.

(a) (a)
H_2C—CH_2
H_2C CH_2
(b) O (b)

	Shift
T.M.S	0
a	197,5 Hz
b	381,8 Hz



	Shift
T.M.S	0
a	194,5 Hz
b	378,5 Hz



	Shift
T.M.S	0
a	186 Hz
b	370,4 Hz

Fig:2_3_2 : Spectres R.M.N-H.R à 100 MHz

à l'Institut de magnéto-chimie de M. le Professeur PACAULT*.

Nous voyons sur la fig. 2.3.2 que le déplacement de la raie des protons (a) du THF est de 3 Hz pour une concentration de galvinoxyl de M/50 et de 11,5 Hz pour M/10, ce qui est négligeable par rapport au shift diamagnétique qui est respectivement de 197 et 382 Hz par rapport au TMS (tétraméthylsilane).

Par rapport aux protons de l'eau, le shift chimique des 2 groupes de protons équivalents du THF est respectivement : (0,90 ± 0,25) et (2,60 ± 0,25) p.p.m. (parties par million).

Pour mesurer le shift paramagnétique, nous avons pris la précaution de ne pas mélanger le TMS, servant de référence, à la solution de galvinoxyl dans le THF, dans l'ignorance ou nous étions de l'interaction CR/TMS. Pour cela ce dernier était contenu dans un tube fin, placé à l'intérieur et suivant l'axe (à cause de la rotation ou "spinning" de l'échantillon dans la méthode de haute-résolution) du tube principal, renfermant la solution de CR/THF.

2.3.3 - Résultats expérimentaux

La formule pratique utilisée pour le calcul de g est finalement :

$$g = 3{,}042\ 065 \quad \frac{\nu_e\ (\text{MHz})}{\nu_p\ (\text{kHz})} \qquad (7)$$

Compte-tenu de l'inhomogénéité de notre électro-aimant, nous avons admis une incertitude globale sur g, de

$$\Delta g = \pm\ 8.10^{-5}$$

Nous avons obtenu les résultats suivants :

Tableau 2.3.3 : Détermination de g

Soluté	Solvant	ν_p (kHz)	ν_e (MHz)	g
naphtalène	THF	15 265,30	10 049,81	2,002 72
Na	HMPT	15 271,05	10 050,2	2,002 05
galvinoxyl	hexane	15 251,0	10 049,7	2,004 57
TCNE	DME	15 266,3	10 050,1	2,002 64

* sur l'aimable invitation de M. le Professeur LEMANCEAU et la collaboration efficace de M. HACHE.

CHAPITRE III

SATURATION DES RAIES DE R.P.E.

3.1 - SATURATION DES RAIES HOMOGENES

3.1.1 - Absorption

Nous considérons le comportement de la saturation d'une raie dont l'élargissement est du type homogène.

Dans le cas de spins électroniques S = 1/2, l'application d'un champ magnétique constant B_0, conduit à deux niveaux d'énergies, dont l'écart est $\Delta E = \hbar \omega_0 = \hbar \gamma B_0$.

Ces niveaux ne sont pas parfaitement définis, mais élargis d'une manière homogène, par

- interaction dipolaire entre spins identiques
- relaxation spin-réseau
- interaction avec le champ hyperfréquence
- fluctuationsrétrécies par mouvement dans le champ local.

Soit n_+ et n_- le nombre de spins dans les états ± 1/2 respectivement. A l'équilibre thermique :

$$\frac{n_+}{n_-} = e^{-\frac{\hbar\omega_0}{kT_s}} \qquad (1)$$

où T_s est la température de spin.

Si le système de spins est en équilibre thermique avec le réseau à la température T_R

$$n_+ = n_+^0 \qquad n_- = n_-^0 \quad \text{et} \quad \frac{n_+^0}{n_-^0} = e^{-\frac{\hbar\omega_0}{kT_R}} \qquad (2)$$

Sous l'action d'un champ hyperfréquence B_2 qui tend à égaliser les populations, mécanisme combattu par la relaxation avec le réseau qui tend à maintenir la répartition de Boltzmann l'évolution de l'écart des populations $\Delta n = n_- - n_+$ est donnée par :

$$\frac{d}{dt}(\Delta n) = \frac{d}{dt}(\Delta n)_{B_2} + \frac{d}{dt}(\Delta n)_R \qquad (3)$$

où $$\frac{d}{dt}(\Delta n)_{B_2} = -\pi \gamma_e^2 B_2^2 g(\omega-\omega_o) \Delta n \qquad (4)$$

d'après BLOEMBERGEN |15|.

et $$\frac{d}{dt}(\Delta n)_R = \frac{\Delta n_o - \Delta n}{\tau_1} \qquad (5)$$

où $$\Delta n_o = n_-^o - n_+^o$$

Le retour à l'équilibre est par conséquent exponentiel :

$$\Delta n = \Delta n_o \left[1 - e^{-\frac{t}{\tau_1}}\right]$$

Si la puissance hyperfréquence varie lentement par rapport à τ_1, nous obtenons les conditions d'équilibre en régime permanent

$$\frac{d}{dt}(\Delta n) = 0$$

$$\Delta n = \frac{\Delta n_o}{1 + \pi \gamma_e^2 B_2^2 \tau_1 g(\omega-\omega_o)} \qquad (6)$$

La puissance hyperfréquence absorbée est :

$$P_a = -\hbar \omega \left(\frac{dn_-}{dt}\right)_{B_2}$$

or $$\left(\frac{dn_-}{dt}\right)_{B_2} + \left(\frac{dn_+}{dt}\right)_{B_2} = \left(\frac{dn}{dt}\right)_{B_2} = 0 \qquad n = n_- + n_+ \text{ ne change pas}$$

et $$\left(\frac{dn_-}{dt}\right)_{B_2} - \left(\frac{dn_+}{dt}\right)_{B_2} = 2\left(\frac{dn_-}{dt}\right)_{B_2} = \left(\frac{d(\Delta n)}{dt}\right)_{B_2}$$

$$P_a = -\frac{1}{2}\hbar \omega \frac{d}{dt}(\Delta n)_{B_2}$$

d'autre part $$P_a = \frac{1}{2} \chi'' \omega (2B_2)^2$$

le champ hyperfréquence ayant pour amplitude 2 B_2, pour que B_2 soit l'amplitude de la composante circulaire,

et la susceptibilité statique $$\chi_o = \frac{1}{2} \frac{\hbar \gamma_e^2 \Delta n_o}{\omega_o} \qquad (7)$$

d'où $$\chi'' = \frac{1}{2} \chi_o \omega_o \frac{\pi g(\omega-\omega_o)}{1 + \pi \gamma_e^2 B_2^2 \tau_1 \tau_2 g(\omega-\omega_o)} \qquad (8)$$

en prenant $$g(\omega-\omega_o) = \frac{\tau_2}{\pi} \frac{1}{1 + \tau_2^2(\omega-\omega_o)^2}$$

fonction de Lorentz normalisée, on retrouve le résultat obtenu par les équations phénoménologiques de Bloch :

$$\chi'' = \frac{1}{2} \chi_o \omega_o \frac{\tau_2}{1 + \tau_2^2(\omega-\omega_o)^2 + \gamma_e^2 \tau_1 \tau_2 B_2^2} \qquad (9)$$

Dans le cas d'une détection linéaire, le signal d'absorption v est proportionnel à χ'' (2 B_2)

$$v = \frac{\chi_o \omega_o B_2 \tau_2}{1 + \tau_2^2(\omega-\omega_o)^2 + \gamma_e^2 \tau_1 \tau_2 B_2^2} = \frac{\gamma_e M_o B_2 \tau_2}{1 + \tau_2^2(\omega-\omega_o)^2 + \gamma_e^2 \tau_1 \tau_2 B_2^2} \qquad (10)$$

3.1.2 - Dérivée du signal d'absorption

En fait, on obtient par modulation à 100 kHz et détection synchrone, la dérivée v' que l'on enregistre :

$$v' = \frac{\partial v}{\partial(\omega-\omega_o)} = - \frac{2 M_o \gamma_e B_2 \tau_2^3 (\omega-\omega_o)}{\left[1 + \tau_2^2(\omega-\omega_o)^2 + \gamma_e^2 \tau_1 \tau_2 B_2^2\right]^2} \qquad (1)$$

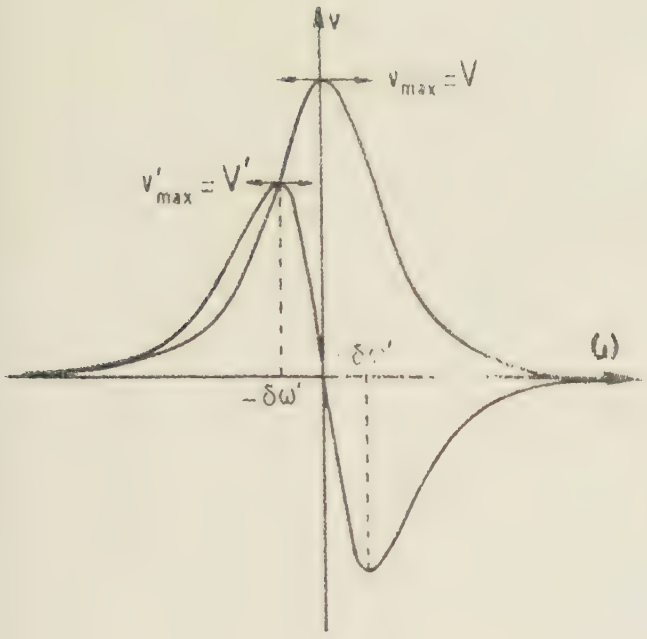


Fig: 1

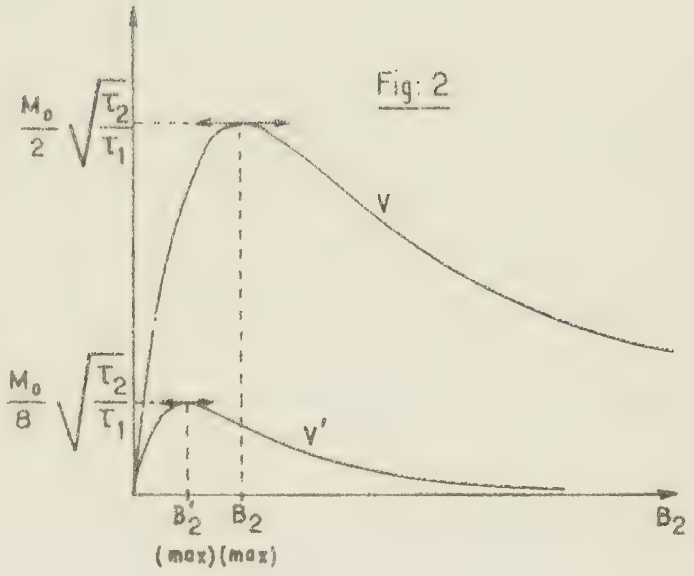


Fig: 2

Fig. 1 : Courbe d'absorption et sa dérivée

Fig. 2 : Maxima de v et v' en fonction du champ hyperfréquence.

Le maximum de v' est donné par :

$$\frac{\partial v'}{\partial(\omega-\omega_o)} = 0 \text{ , ce qui entraîne : } \omega-\omega_o = \pm\sqrt{\frac{1+\gamma_e^2\,\tau_1\tau_2\,B_2^2}{3\,\tau_2^2}} = \pm\,\delta'_s\omega \qquad (2)$$

En l'absence de saturation : $B_2^2\,\tau_1\tau_2\,\gamma_e^2 \ll 1$

les maxima de v' conduisent à :

$$\omega-\omega_o = \pm\frac{1}{\tau_2\sqrt{3}} = \pm\,\delta'\omega$$

On a donc : $$\delta'_s\omega = \delta'\omega\sqrt{1+\gamma_e^2\,\tau_1\tau_2\,B_2^2} = \delta'\omega\sqrt{1+S} \qquad (3)$$

en posant : $S = \gamma_e^2\,\tau_1\tau_2\,B_2^2$ paramètre de saturation (4)

En remplaçant $\omega-\omega_o$ par $\delta'\omega$ dans (1), on obtient :

$$v'_{max} = V' = \pm \frac{2 M_o \gamma_e B_2 \tau_2^3 \delta'\omega}{\left[1 + \tau_2^2 \delta'\omega^2 + \gamma_e^2 \tau_1\tau_2 B_2^2\right]^2}$$

Si on porte ce maximum en fonction de B_2, on obtient la courbe de la fig. 2, dont le maximum est donné par :

$$\frac{\partial V'}{\partial B_2} = 0 \quad \Rightarrow \quad 2 \gamma_e^2 \tau_1\tau_2 B'^2_2(max) \qquad (5)$$

Alors que si on porte le maximum V de l'absorption en fonction de B_2, le maximum maximorum correspond à :

$$\gamma_e^2 \tau_1\tau_2 B_2^2(max) = 1 \qquad (6)$$

3.2 - SATURATION DES RAIES INHOMOGENES

3.2.1 - Introduction

La saturation de certaines raies de R.P.E. ne suit pas les prévisions des équations de Bloch. Ce comportement observé dans l'étude des centres F a conduit PORTIS |54| à introduire la notion de raie inhomogène. L'élargissement inhomogène provient d'interaction extérieures au système de spins et variant lentement par rapport au temps nécessaire pour une transition. A ce type appartiennent les mécanismes suivants :

- interaction hyperfine
- élargissement anisotrope
- interaction dipolaire entre spins ayant des fréquences de Larmor différentes
- inhomogénéité du champ appliqué

On observe une raie qui est l'enveloppe des raies individuelles des paquets de spins.

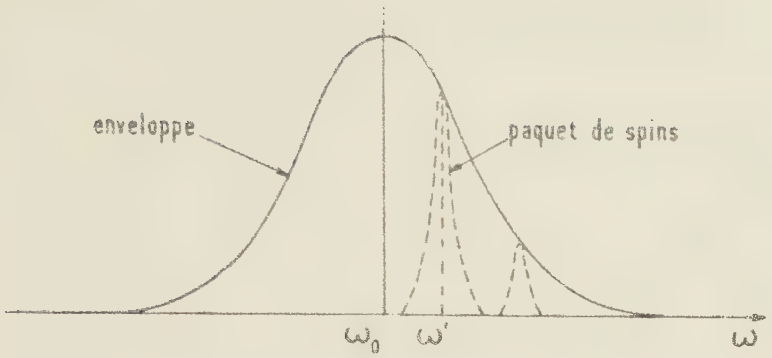


Fig. 1 : Raie de résonance d'un paquet de spins et enveloppe due à l'élargissement inhomogène.

Si $g(\omega-\omega')$ est la fonction de forme d'un paquet de spins qui présente un élargissement homogène, avec :

$$\omega' = \gamma_e B'$$

et $h(\omega'-\omega_o)$ est la distribution des champs locaux, également normalisée

$$\int_o^\infty g(\omega-\omega')\, d\omega = 1 \qquad \int_o^\infty h(\omega'-\omega_o)\, d\omega' = 1$$

On définit un temps de relaxation global τ_2^* par $h(0) = \frac{\tau_2^*}{\pi}$ de la même manière que pour un paquet de spins $g(0) = \frac{\tau_2}{\pi}$

En admettant que les paquets de spins ne réagissent pas entre eux et que la diffusion de spin soit lente devant la relaxation, PORTIS donne l'expression de l'absorption :

$$\chi''(\omega) = \frac{1}{2}\chi_o \int_o^\infty \frac{\pi\, \omega'\, g(\omega-\omega')\, h(\omega'-\omega_o)}{1 + \pi\, \gamma_e^2\, B_2^2\, \tau_1\, g(\omega-\omega')}\, d\omega' \qquad (1)$$

qui se simplifie, si la largeur globale de la raie est grande par rapport à celle d'un paquet de spins, car dans ce cas $g(\omega-\omega')$ ne diffère de zéro que si $\omega' \simeq \omega$ et comme alors $h(\omega'-\omega_o)$ varie lentement, nous obtenons :

$$\chi''(\omega) = \frac{1}{2}\chi_o\omega_o\, h(\omega-\omega_o) \int_o^\infty \frac{\pi\, g(\omega-\omega')}{1 + \gamma_e^2\, B_2^2\, \tau_1\, g(\omega-\omega')}\, d\omega' \qquad (2)$$

Nous voyons que la raie d'absorption ne change pas de forme à la saturation, du fait que l'intégrale (2) ne dépend pas de ω. Il reste à examiner les différents cas de fonction de forme pour h et g.

3.2.2 - Théorie d'ALQUIE [7]

On admet que la fonction de forme d'un paquet de spins $g(\omega-\omega')$ est lorentzien, mais la distribution des fréquences de Larmor $h(\omega'-\omega_o)$ peut être, soit lorentzien, soit gaussien. PORTIS avait envisagé le 1er cas, CASTNER [21] a étudié le 2ème cas. ALQUIE a fait une étude plus détaillée et a introduit des quantités nouvelles.

3.2.2.1 - Cas L * L :

$$h(\omega'-\omega_o) = \frac{\tau_2^*}{\pi} \frac{1}{1 + \tau_2^{*2} (\omega'-\omega_o)^2}$$

Le signal enregistré est proportionnel à la dérivée de $\chi''B_2$:

$$\frac{\partial(\chi''B_2)}{\partial(\omega-\omega_o)} = -\frac{1}{2} \frac{\chi_o\omega_o \tau_2^* B_2(max)u}{\sqrt{1+u^2}} \frac{2(1+a\sqrt{1+u^2})\tau_2^* (\omega-\omega_o)}{\left[(1+a\sqrt{1+u^2})^2 + \tau_2^* (\omega-\omega_o)^2\right]^2}$$

où $$B_2(max) = \frac{1}{\gamma_e\sqrt{\tau_1\tau_2}} \quad \text{et} \quad u = \frac{B_2}{B_2(max)}$$

et a est un paramètre d'inhomogénéité $a = \frac{\tau_2^*}{\tau_2} = \frac{\delta\omega_L}{\Delta\omega_L}$

a = 0, cas entièrement inhomogène envisagé par PORTIS

a = ∞, cas homogène, solution de l'équation de Bloch

avec $\delta\omega_L = \frac{1}{\tau_2}$: demi-largeur à mi-hauteur du paquet de spins

$\Delta\omega_L = \frac{1}{\tau_2^*}$: demi-largeur à mi-hauteur de la distribution des champs locaux lorentziens

Le maximum de la dérivée enregistrée a alors pour valeur :

$$V' = \frac{1}{4} \chi_o\omega_o B_2(max) \tau_2^{*2} \frac{\frac{3\sqrt{3}}{4} u}{\sqrt{1+u^2} (1+a\sqrt{1+u^2})^2}$$

et la demi-largeur entre pics dérivés (de la raie globale)

$$\Delta' = \frac{1 + a\sqrt{1+u^2}}{\tau_2^* \sqrt{3}}$$

Alquié a tracé les courbes universelles normalisées, en prenant une pente à l'origine égale à 1, pour différentes valeurs de a

$$V'_N = (1 + a)^2 \frac{u}{\sqrt{1 + u^2}\ (1+a\sqrt{1+u^2})^2} = f(u) \quad \text{(voir annexe 7.3.3)}$$

Pratiquement pour déterminer le paramètre d'inhomogénéité a, on coupe la courbe V' = f(u) par des horizontales correspondant à différentes valeurs de V', soient u et u' les deux valeurs correspondantes de u (voir fig. 1). On porte

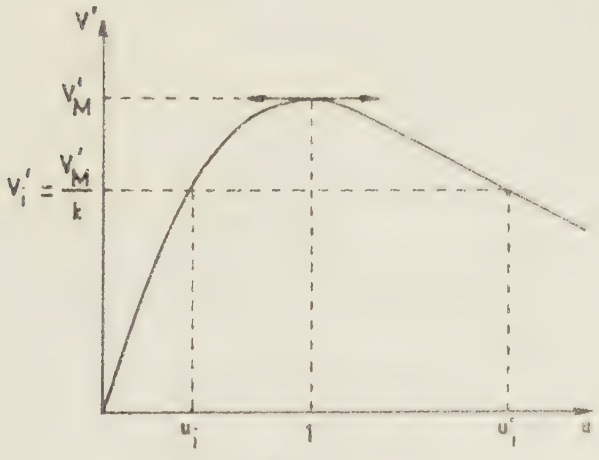


Fig: 1

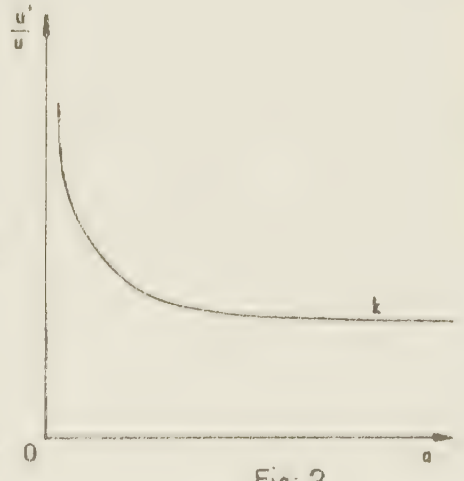


Fig: 2

le rapport $\left(\frac{u'}{u}\right)_{exp.}$ sur la courbe théorique $\frac{u'}{u} = f(a)$ tracé à partir des courbes théoriques V' = f(u) et on obtient le "a" cherché.

Les courbes théoriques établies par Alquié sont reproduites en annexe.

3.2.2.2 - Cas G * L

$$h(\omega'-\omega_o) = \frac{1}{\sqrt{\pi}\ \Delta\omega_G}\, e^{-\left(\frac{\omega'-\omega_o}{\Delta\omega_G}\right)^2}$$

Le paramètre d'inhomogénéité $a = \frac{\delta\omega_L}{\Delta\omega_G}$

où $\Delta\omega_G = \frac{\Delta_G}{\sqrt{\text{Log } 2}}$

et $\Delta_G = \frac{\sqrt{\pi\ \text{Log } 2}}{\tau_2^*}$ est la demi-largeur à mi-hauteur de la distribution des champs locaux gaussiens.

L'expression obtenue est plus compliquée et le réseau de courbes normalisées V'_N a dû être calculé à la machine (voir annexe 7.3.3).

CHAPITRE IV

POLARISATION DYNAMIQUE

4.1 - DEFINITIONS

On définit généralement la polarisation par :

$$p = \frac{N_+ - N_-}{N_+ + N_-} = \frac{\bar{I}_z}{I_o} = th \frac{E_- + E_+}{kT}$$

où N_+ et N_- sont les populations respectives des niveaux d'énergies E_+ et E_-, donc $N_+ + N_-$ est le nombre total de spins nucléaires.

$\bar{I}_z$ est la valeur moyenne de l'aimantation nucléaire,

I_o est l'aimantation nucléaire à l'équilibre thermique.

En PDN, on s'intéresse plutôt à l'écart entre $\bar{I}_z$ et I_o et on définira une polarisation dynamique ou facteur d'amplification de l'aimantation nucléaire par :

$$a = \frac{\bar{I}_z - I_o}{I_o}$$

Nos études ont porté uniquement sur la PDN dans les liquides ; le système de spins polarisés étant ceux des protons du solvant, l'autre système étant les spins électroniques des radicaux libres en solution.

4.2 - EVOLUTION DE L'AIMANTATION NUCLEAIRE : Méthode de SOLOMON [64].

Considérons seulement des spins de valeur 1/2. Dans le cas de perturbations fluctuant avec le temps, l'Hamiltonien d'interaction H a été calculé par ABRAGAM et POUND [1]. On définit 4 états propres de spins par les relations suivantes :

$$I_z \,|+\rangle = + \frac{1}{2} \,|+\rangle$$

$$I_z \,|-\rangle = - \frac{1}{2} \,|-\rangle$$

$$S_z \,|+) = + \frac{1}{2} \,|+)$$

$$S_z \,|-) = - \frac{1}{2} \,|-)$$

Ainsi, les 4 états propres non perturbés d'une paire sont :

$$|+>|+) \quad |+>|-) \quad |->|+) \quad |->|-)$$

avec les populations respectives

$$N_{++} \qquad N_{+-} \qquad N_{-+} \qquad N_{--}$$

Les probabilités de transition par unité de temps w_0 w_1 w'_1 et w_2 entre ces 4 états sont indiqués sur la fig. 4.2.1 a.

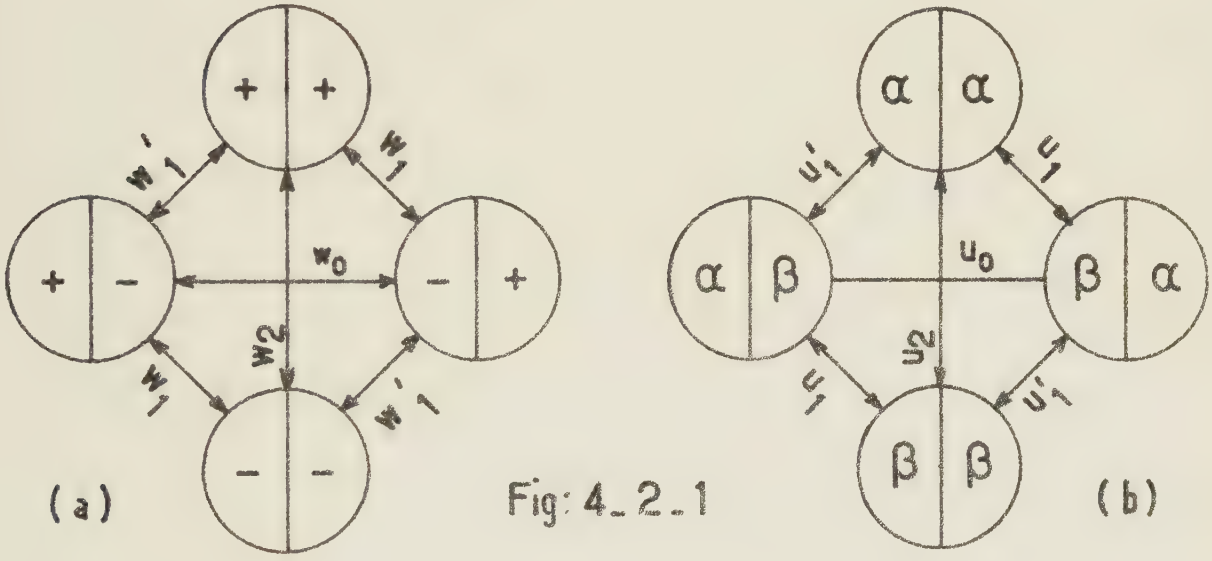


Fig: 4_2_1

Probabilités de transition entre les états propres des composantes longitudinales (a) et transversales (b) des opérateurs de spin.

Les équations du mouvement des composantes transversales du moment magnétique utilisent les opérateurs I_x (ou I_y) et S_x (ou S_y). Ainsi, on peut définir d'une façon semblable 4 états propres de spin par :

$$I_x \, |\alpha> = + \frac{1}{2} \, |\alpha>$$

$$I_x \, |\beta> = - \frac{1}{2} \, |\beta>$$

$$S_x \, |\alpha) = + \frac{1}{2} \, |\alpha)$$

$$S_x \, |\beta) = - \frac{1}{2} \, |\beta)$$

Les 4 états d'une paire $|\alpha>|\alpha)$, $|\alpha>|\beta)$, $|\beta>|\alpha)$ et $|\beta>|\beta)$ ne sont pas états propres de l'énergie. Cependant ces 4 états sont orthogonaux et on peut encore parler des populations $N_{\alpha\alpha}$, $N_{\alpha\beta}$, $N_{\beta\alpha}$ et $N_{\beta\beta}$ et des probabilités de transition par unité de temps u_o , u_1 , u'_1 et u_2 entre ces états, comme indiqué sur la fig. 4.2.1. b.

$$\begin{cases} \dfrac{dN_{++}}{dt} = -(w_1+w'_1+w_2)\,N_{++} + w'_1 N_{+-} + w_1 N_{-+} + w_2 N_{--} + Cte \\ \dfrac{dN_{+-}}{dt} = w'_1 N_{++} - (w_o+w_1+w'_1)\,N_{+-} + w_o N_{-+} + w_1 N_{--} + Cte \\ \dfrac{dN_{-+}}{dt} = w_1 N_{++} + w_o N_{+-} - (w_o+w_1+w'_1)\,N_{-+} + w'_1 N_{--} + Cte \\ \dfrac{dN_{--}}{dt} = w_2 N_{++} + w_1 N_{+-} + w'_1 N_{-+} - (w_1+w'_1+w_2)\,N_{--} + Cte \end{cases} \qquad \text{(Eq. 4.2.1)}$$

$$\bar{I}_z = k\left[(N_{++} + N_{+-}) - (N_{--} + N_{-+})\right]$$

$$\frac{d\bar{I}_z}{dt} = -(w_o+2\,w_1+w_2)\,\bar{I}_z - (w_2-w_o)\,\bar{S}_z + Cte$$

On calcule la constante, en écrivant qu'à l'équilibre thermique :

$$\frac{d\bar{I}_z}{dt} = 0 \qquad \bar{I}_z = I_o \quad \text{et} \quad \bar{S}_z = S_o$$

d'où $$\frac{d\bar{I}_z}{dt} = -(w_o+2\,w_1+w_2)\,(\bar{I}_z-I_o) - (w_2-w_o)\,(\bar{S}_z-S_o) \qquad \text{(Eq. 4.2.2)}$$

et de la même manière, pour l'aimantation transverse

$$\frac{d\bar{I}_x}{dt} = -(u_o+2\,u_1+u_2)\,\bar{I}_x - (u_2-u_o)\,\bar{S}_x$$

Ces équations montrent qu'en général la décroissance de $\bar{I}_z$ et de $\bar{I}_x$ est une combinaison linéaire de 2 exponentielles, sauf dans le cas de noyaux se relaxant dans une solution d'ions paramagnétiques, car alors l'interaction est presque entièrement dipolaire et elle constitue un processus négligeable pour les spins électroniques S, de telle sorte que, lorsqu'on observe le moment magnétique nucléaire, on peut considérer que $\bar{S}_z = S_o$ et $\bar{S}_x = 0$, ce qui permet d'exprimer $\bar{I}_z$ et $\bar{I}_x$ en fonction d'une seule exponentielle, les temps

de relaxation étant :

$$\frac{1}{T_1} = w_o + 2\,w_1 + w_2 = \rho$$

$$\frac{1}{T_2} = u_o + 2\,u_1 + u_2$$

4.3 - CALCUL DE a

A l'équilibre $\frac{d\bar{I}_z}{dt} = 0$ et Eq. 4.2.2 donnent :

$$\bar{I}_z = I_o + \frac{w_2 - w_o}{w_t}(S_o - \bar{S}_z)$$

en posant $w_t = w_o + 2\,w_1 + w_2 + w^o$ (1) probabilité de relaxation totale, dans laquelle on a ajouté w^o pour tenir compte des processus de relaxation qui ne sont pas indiqués sur la fig. 4.2.1 |35|

$$I_z = I_o \left[1 + \frac{w_2 - w_o}{w_o + 2\,w_1 + w_2} \cdot \frac{w_o + 2\,w_1 + w_2}{w^t} \cdot \frac{S_o - \bar{S}_z}{S_o} \cdot \frac{S_o}{I_o}\right]$$

On pose $\rho = w_o + 2\,w_1 + w_2$

et $\sigma = w_2 - w_o$

paramètre de couplage $\xi = \frac{\sigma}{\rho}$

facteur de fuite $f = \frac{\rho}{w^t}$

facteur de saturation $s = \frac{S_o - \bar{S}_z}{S_o}$

(4.3.2)

Alors $$\bar{I}_z = I_o\,(1 + \xi\, fs\, \frac{\gamma_e}{\gamma_p}) \qquad (3)$$

et $$\boxed{a = \frac{\bar{I}_z - I_o}{I_o} = \xi\, fs\, \frac{\gamma_e}{\gamma_p}} \qquad (4)$$

4.4 - LE PARAMETRE DE COUPLAGE ξ

C'est le paramètre le plus important de la PDN. Il dépend de la fréquence, donc du champ statique B_o. Comme

$$\xi = \frac{w_2 - w_o}{w_2 + 2\,w_1 + w_o}$$

d'après (Eq. 4.3.2), on pourra connaître sa variation avec la fréquence, si on connaît celle des w_i. Dans les limites de validité de l'approximation des hautes températures dans les liquides peu visqueux, deux méthodes de calcul des taux de relaxation w_i sont équivalentes : la description semi-classique en termes de fonction de corrélation résumée par ABRAGAM |6| et le formalisme de la matrice densité de spin en mécanique quantique, employé par de nombreux auteurs : WANGNESS et BLOCH |73|, REDFIELD |55|. Voyons la première méthode.

4.4.1 - Calcul des probabilités de transition

L'Hamiltonien d'un système de spins électronique et nucléaire est de la forme (§ 1.3) :

$$H = H_e + H_p + H_i$$

où H_e est le terme Zeeman électronique
H_p est le terme Zeeman nucléaire
et H_i est le terme d'interaction

Dans le cas d'une interaction dipolaire dépendant du temps, l'Hamiltonien d'interaction peut s'écrire d'après BLOEMBERGEN, PURCELL et POUND |15| (§ 1.3.2) :

$$H_d = \left[I_z S_z - \frac{1}{4}\,(I_+ S_- + I_- S_+)\right] F_o + \left[I_+ S_z + I_z S_+\right] F_1 + \left[I_- S_z + I_z S_-\right] F_1^* + I_+ S_+ F_2 + I_- S_- F_2^* \qquad (1)$$

Dans les liquides, où les déplacements relatifs des molécules dus aux mouvements brownien de translation et de rotation ont un caractère aléatoire, nous adopterons un modèle où seuls les spins sont décrits quantiquement, les éléments de matrice $\langle m_j | H_d | m_i \rangle$ étant des fonctions aléatoires du temps.

$$\begin{cases} F_o(t) = k\left[1 - 3\cos^2\theta\,(t)\right] \\ F_1(t) = -\frac{3}{2}\,k \sin\theta\cos\theta\, e^{i\phi} \\ F_2(t) = -\frac{3}{4}\,k \sin^2\theta\, e^{2i\phi} \end{cases} \qquad \text{avec} \quad k = \frac{\hbar^2\,\gamma_e\,\gamma_p}{r^3} \qquad (2)$$

où r est la distance entre les 2 spins en interaction. Dans le cas d'un liquide contenant des impuretés paramagnétiques, la relaxation nucléaire est due aux mouvements relatifs des spins électroniques et nucléaires, l'énergie d'interaction est petite devant l'énergie Zeeman nucléaire et ne comporte pas de terme constant à cause des mouvements aléatoires des spins les uns par rapport aux autres (mouvement brownien).

Dans ces conditions, H_d peut être considéré comme une perturbation du premier ordre, dont la théorie permet le calcul des probabilités de transition par unité de temps.

$$w_{ij} = \frac{1}{\hbar^2} \int_o^t \langle m_j|H_d(t)|m_i\rangle \langle m_i|H_d(t')|m_j\rangle \, e^{i\omega_{ij}(t'-t)} \, dt' + Cte \qquad (3)$$

avec $$\omega_{ij} = \frac{E_j - E_i}{\hbar}$$

$|m_i\rangle$ et $|m_j\rangle$ étant deux états propres de l'Hamiltonien non perturbé, correspondant aux énergies E_i et E_j. Les H_d étant des fonctions aléatoires, les w_{ij} le seront aussi, seule leur moyenne $\overline{w}_{ij}$ sur un ensemble statistique aura une signification physique :

$$\overline{w}_{ij} = \frac{1}{\hbar^2} \int_o^t \overline{\langle m_i|H_d(t')|m_j\rangle \langle m_j|H_d(t)\, m_i\rangle} \, e^{i\omega_{ij}(t'-t)} \, dt' + Cte \qquad (4)$$

Pour que w_{ij} ne soit pas nul, il faut donc que l'élément de matrice $\langle m_i|H_d(t)|m_j\rangle$ soit différent de zéro.

Posons $$G_{ij} = \langle m_i|H_d(t')|m_j\rangle \langle m_j|H_d(t')|m_i\rangle \qquad (5)$$

ce sera la fonction de corrélation de $\langle m_i|H_d(t)|m_j\rangle$

On fera l'hypothèse que G est stationnaire, c'est-à-dire, ne dépend que de $\tau = t-t'$, alors

$$\overline{w}_{ij} = \frac{1}{\hbar^2} \int_o^t G_{ij}(\tau) \, e^{-i\omega\tau} \, d\tau + Cte = \int_{-t}^t G_{ij}(\tau) \, e^{-i\omega_{ij}\tau} \, d\tau \qquad (6)$$

nous considérons la valeur de w_{ij} au bout d'un temps t beaucoup plus long que $\frac{1}{\omega_{ij}}$ et de ce fait on peut étendre les limites d'intégration à l'infini.

4.4.2 - Densités spectrales des fonctions de corrélation

On appelle densité spectrale $J(\omega)$ de la fonction aléatoire $\langle m_j | H_d(t) | m_i \rangle$, la transformée de Fourier de la fonction de corrélation $G(\tau)$.

$$J_{ij}(\omega_{ij}) = \int_{-\infty}^{+\infty} G_{ij}(\tau)\, e^{-i\omega_{ij}\tau}\, d\tau \qquad (7)$$

d'où

$$\overline{w}_{ij} = \frac{J_{ij}(\omega_{ij})}{\overline{\hbar}^2} \qquad (8)$$

Il est donc nécessaire que la densité spectrale J soit différente de zéro pour la valeur de ω correspondant à une transition nucléaire. Faisons l'hypothèse que les fonctions G sont de la forme :

$$G(\tau) = G(0)\, e^{-\frac{|\tau|}{\tau_c}} \qquad (9)$$

τ_c étant le temps de corrélation, caractéristique du milieu, et tel que $G(\tau)$ est très petite pour $|\tau| \ll \tau_c$

$$J_{ij} = \int_{-\infty}^{+\infty} G_{ij}(0)\, e^{-\frac{|\tau|}{\tau_c}}\, e^{-i\omega_{ij}\tau}\, d\tau \qquad (10)$$

Remarquons que réciproquement

$$G(\tau) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} J(\omega)\, e^{-i\omega\tau}\, d\tau$$

Pour $\tau = 0$ $\quad G(0) = \overline{F(t)^2} = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} J(\omega)\, d\omega$

$G(0)$ représente l'énergie magnétique de la composante $F(t)$ du champ magnétique fluctuant, $J(\omega)$ pouvant être interprété comme la densité spectrale de la décomposition de la fonction de corrélation dans le spectre de fréquences.

Les résultats des calculs donnés par SOLOMON |64| sont :

$$w_o = \frac{\overline{F}_o^{\,2}}{8\overline{\hbar}^2} \frac{\tau_c}{1 + (\omega_p + \omega_e)^2 \tau_c^2} \qquad \text{avec} \qquad \overline{F}^2_o = \frac{4}{5} k^2$$

$$w_1 = \frac{\overline{F}_1^{\,2}}{2\overline{\hbar}^2} \frac{\tau_c}{1 + \omega_p^2\, \tau_c^2} \qquad \text{avec} \qquad \overline{F}^2_1 = \frac{3}{10} k^2$$

$$w_1' = \frac{\overline{F_1^2}}{2\hbar^2} \frac{\tau_c}{1 + \omega_e^2 \tau_c^2}$$

$$w_2 = \frac{2\overline{F_2^2}}{\hbar^2} \frac{\tau_c}{1 + (\omega_p - \omega_e)^2 \tau_c^2}, \text{ avec } \overline{F_2^2} = \frac{3}{10} k^2$$

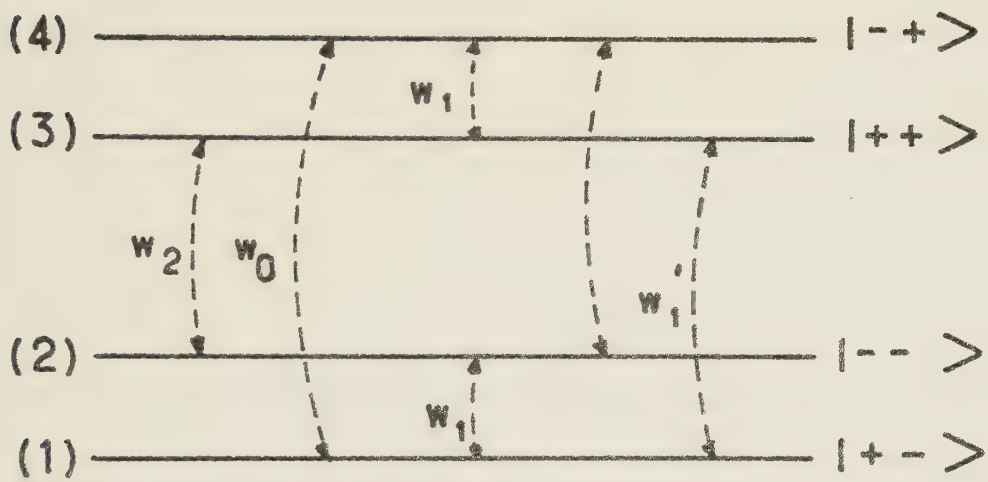


Fig: 4_4_1

Niveaux d'énergie et probabilités de transition dans un système formé d'un spin électronique et d'un spin nucléaire en interaction dipolaire aléatoire.

En posant : $\lambda = \frac{k^2}{\hbar^2} = \frac{\hbar^2 \gamma_e^2 \gamma_p^2}{r^6}$ et en négligeant ω_p devant ω_e

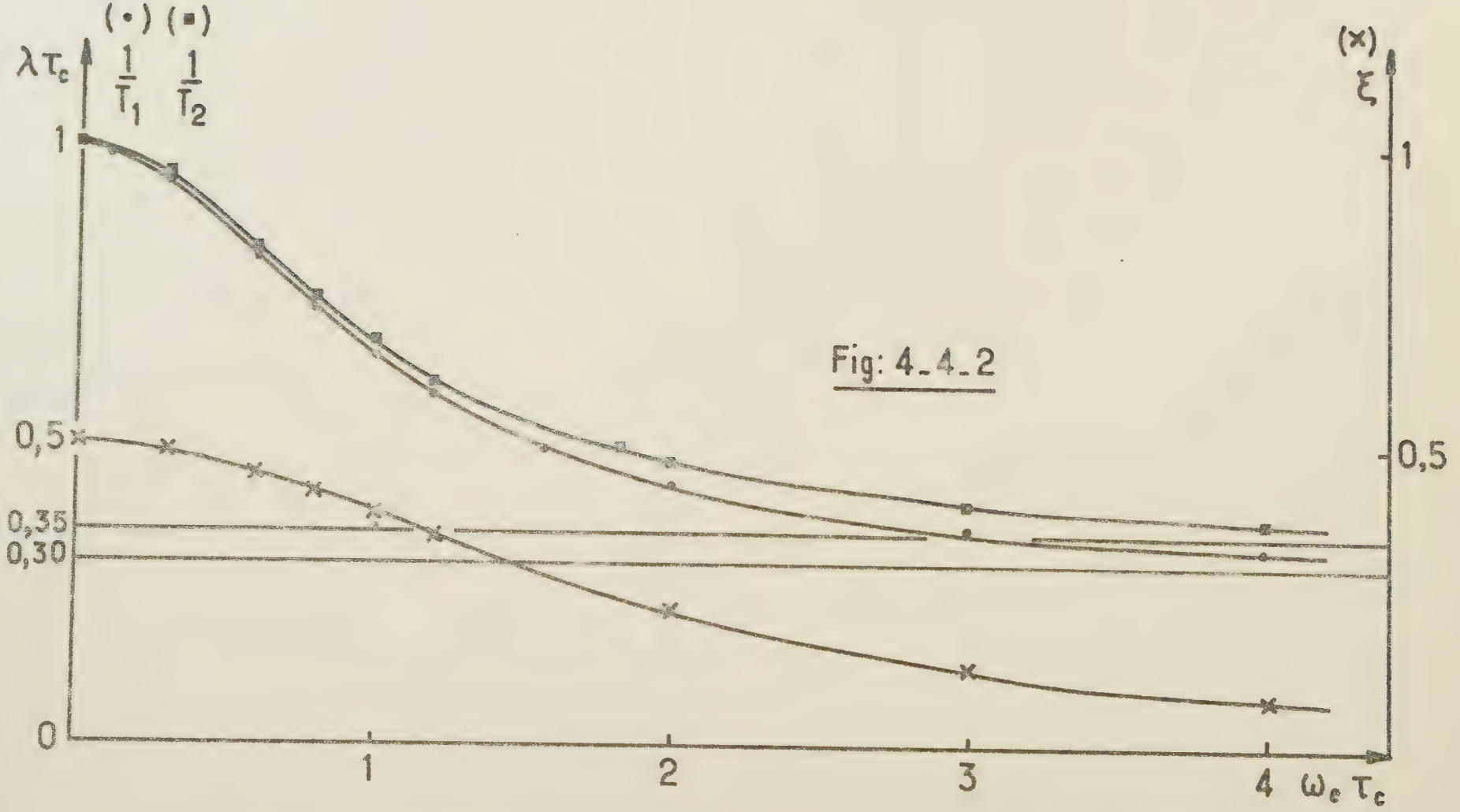


Fig: 4_4_2

$$\begin{cases} w_o = \dfrac{\lambda}{10} \dfrac{\tau_c}{1 + \omega_e^2 \tau_c^2} \\ w_1 = \dfrac{3\lambda}{20} \dfrac{\tau_c}{1 + \omega_p^2 \tau_c^2} \approx \dfrac{3\lambda}{20} \tau_c \qquad \text{car} \qquad \omega_p^2 \tau_c^2 << 1 \\ w_1' = \dfrac{3\lambda}{20} \dfrac{\tau_c}{1 + \omega_e^2 \tau_c^2} \\ w_2 = \dfrac{3\lambda}{5} \dfrac{\tau_c}{1 + \omega_e^2 \tau_c^2} \end{cases} \tag{11}$$

$$\begin{cases} \rho = w_o + 2 w_1 + w_2 = \dfrac{\lambda \tau_c}{1 + \omega_e^2 \tau_c^2} (1+0,3\ \omega_e^2 \tau_c^2) = \dfrac{1}{T_1} \\ \sigma = w_2 - w_o = \dfrac{0,5\ \lambda\ \tau_c}{1 + \omega_e^2 \tau_c^2} \qquad \text{(voir fig. 4.4.2)} \\ \xi = \dfrac{\sigma}{\rho} = \dfrac{0,5}{1 + 0,3\ \omega_e^2 \tau_c^2} \end{cases} \tag{12}$$

de la même manière, le calcul des u donne :

$$\frac{1}{T_2} = u_o + 2 u_1 + u_2 = \lambda \tau_c \left(0,35 + \frac{0,65}{1 + \omega_e^2 \tau_c^2}\right) \tag{13}$$

On dit que l'on a "rétrécissement extrême" ("extreme narrowing") lorsque $\frac{1}{\tau_c}$ est beaucoup plus grand que toutes les fréquences ω du système de spin : alors : $\omega_e^2 \tau_c^2 << 1$

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_2} = \lambda \tau_c \tag{14}$$

4.5 - LE FACTEUR DE SATURATION

Dans l'hypothèse d'une raie d'absorption RPE homogène de forme lorentzienne et la validité des équations de Bloch, l'évolution de l'aimantation macroscopique des spins électroniques est donnée par :

$$\frac{d\bar{S}_z}{dt} = - \frac{\bar{S}_z - S_o}{\tau_1} - \frac{\gamma_e^2 B_2^2 \tau_2 \bar{S}_z}{1 + (\omega-\omega_e)^2\tau_2^2} \qquad (1)$$

τ_1 étant le temps de relaxation spin-réseau électronique

τ_2 étant le temps de relaxation transverse électronique

B_2 le champ hyperfréquence

Le premier terme de l'Eq. (1) représente la relaxation avec le réseau, le deuxième terme, les transitions induites par le champ hyperfréquence.

A l'équilibre : $\frac{d\bar{S}_z}{dt} = 0$

$$S_o - \bar{S}_z = \frac{\gamma_e^2 B_2^2 \tau_1 \tau_2 \bar{S}_z}{1 + (\omega-\omega_e)^2\tau_2^2}$$

$$S_o = \bar{S}_z \left(1 + \frac{\gamma_e^2 B_2^2 \tau_1\tau_2}{1 + (\omega-\omega_e)^2\tau_2^2}\right)$$

$$s = \frac{S_o - \bar{S}_z}{S_o} = \frac{\gamma_e^2 B_2^2 \tau_1\tau_2}{1 + (\omega-\omega_e)^2 \tau_2^2 + \gamma_e^2 B_2^2 \tau_1\tau_2} \qquad (2)$$

et

$$\frac{1}{s} = 1 + \frac{1 + \tau_2^2 (\omega-\omega_e)^2}{\gamma_e^2 B_2^2 \tau_1\tau_2} \qquad (3)$$

A la résonance $\omega = \omega_e \Rightarrow \frac{1}{s} = 1 + \frac{1}{\gamma_e^2 B_2^2 \tau_1\tau_2}$ (4)

et la puissance hyperfréquence étant proportionnelle à B_2^2

$$\frac{1}{s} = 1 + \frac{k}{P}$$

et la polarisation dynamique

$$a = \xi\, f s \frac{\gamma_e}{\gamma_p} \Rightarrow \boxed{\frac{1}{a} = \frac{1}{\xi\, f \frac{\gamma_e}{\gamma_p}} \cdot \frac{1}{s}} \qquad (5)$$

$$\frac{1}{a} = \frac{1}{a_\infty} \cdot \frac{1}{s} \qquad (6) \qquad \text{en posant} \quad \boxed{\xi\, f \frac{\gamma_e}{\gamma_p} = a_\infty} \qquad (7)$$

c'est-à-dire la polarisation obtenue pour s = 1, donc à puissance de pompage infinie.

$$\boxed{a^{-1} = a_\infty^{-1} (1 + k P^{-1})} \qquad (8)$$

En traçant a^{-1} en fonction de P^{-1} on doit obtenir une droite et l'ordonnée à l'origine nous donne a_∞. C'est la méthode que nous utiliserons dans la partie expérimentale.

4.6 - CONSEQUENCES DE LA RMN SUR LE CHAMP RADIO-FREQUENCE B_1

Dans la théorie de BLOCH, le champ RF B_1 est supposé constant, alors l'absorption nucléaire

$$v = B_1 \frac{\gamma_p T_2}{1 + T_2^2 (\omega - \omega_p)^2 + \gamma_p^2 B_1^2 T_1 T_2} M_I \qquad (1)$$

peut s'écrire, loin de la saturation des spins nucléaires

$$v = k M_I \qquad \text{et} \qquad \frac{v - v_o}{v_o} \equiv a$$

Mais l'effet même de l'absorption RMN est de réduire B_1 (ou de l'augmenter dans le cas de l'émission stimulée). Pour éviter cette variation, qui peut être très importante et fausser les résultats de plusieurs ordres de grandeur, il faut se placer dans des conditions expérimentales qui minimisent cet effet. On s'efforcera d'utiliser |35| :

1) - un circuit de détection de faible Q

2) - un petit nombre de noyaux
   - petit échantillon
   - un facteur de remplissage très inférieur à 1
   - échantillon dilué

3) - une raie large due à un champ statique B_o inhomogène.

En fait, toutes ces conditions tendent à diminuer le signal RMN et ne seront pas utilisées en même temps. L'inhomogénéité de B_o, qui peut être tolérée, dépend de la résolution désirée. Il n'est pas nécessaire d'obtenir une homogénéité comparable à celle de la RMN haute résolution, du fait que la largeur de raie due à l'interaction avec les spins électroniques dans l'échantillon est souvent de plusieurs hertz. L'homogénéité correspondante (q.q. 10^{-7}) peut s'obtenir avec un bon électro-aimant pour haute résolution, mais des inhomogénéités supérieures à 10 Hz sont introduites par les composants hyperfréquences telles que les cavités, pour lesquelles il faut utiliser des matériaux diamagnétiques très purs et un disposition aussi symétrique que possible par rapport à B_o.

On peut aussi minimiser l'influence de la variation de B_1 en augmentant celui-ci pour se placer au maximum de l'absorption ; alors $\frac{dv}{dB_1} = 0$. L'intensité du signal est alors très grande et sa variation avec B_1 très petite.

Enfin, BUCHNER et HAUSSER [17] déterminent v pour différentes concentrations des spins nucléaires et extrapolant à concentration nulle, obtiennent la polarisation vraie a.

4.7 - LE FACTEUR DE FUITE

A partir de la définition $f = \frac{\rho}{w^t}$ (voir § 4.3)

$$f = \frac{w^t - w^o}{w^t} = 1 - \frac{w^o}{w^t}, \quad \text{or} \quad w^t = \frac{1}{T_1} \quad \text{et} \quad w^o = \frac{1}{T_1{}^o}$$

$T_1{}^o$ étant le temps de relaxation spin-réseau des protons du solvant pur et T_1 le même temps en présence de spins électroniques,

d'où

$$\boxed{f = 1 - \frac{T_1}{T_1{}^o}} \qquad (1)$$

On peut donc calculer f à partir des mesures des temps de relaxation spin-milieu des protons du solvant pur et d'une solution paramagnétique. C'est ce que nous avons fait. On peut aussi déduire f de la mesure de la polarisation dynamique sur des solutions de concentrations différentes.

On sait, en effet, que $\frac{1}{T_1}$ est une fonction linéaire de la concentration en soluté paramagnétique :

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_1^o} + kc = \frac{1 + kc\ T_1^o}{T_1^o} \quad \text{d'où} \quad \frac{T_1}{T_1^o} = \frac{1}{1 + kc\ T_1^o}$$

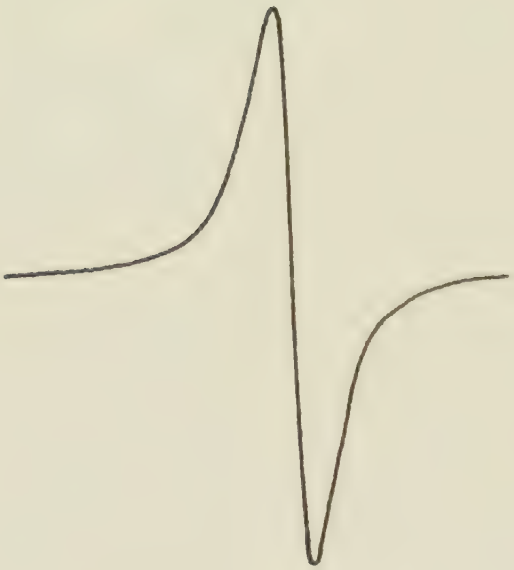
et
$$f = 1 - \frac{T_1}{T_1^o} = 1 - \frac{1}{1 + kc\ T_1^o} = \frac{kc\ T_1^o}{1 + kc\ T_1^o} \qquad (2)$$

d'après (Eq. 4.5.7) :

$$a_\infty^{-1} = \frac{1}{\xi \frac{\gamma_e}{\gamma_p} f} = \frac{1}{\xi \frac{\gamma_e}{\gamma_p}} \left(1 + \frac{1}{kc\ T_1^o}\right) \qquad (3)$$

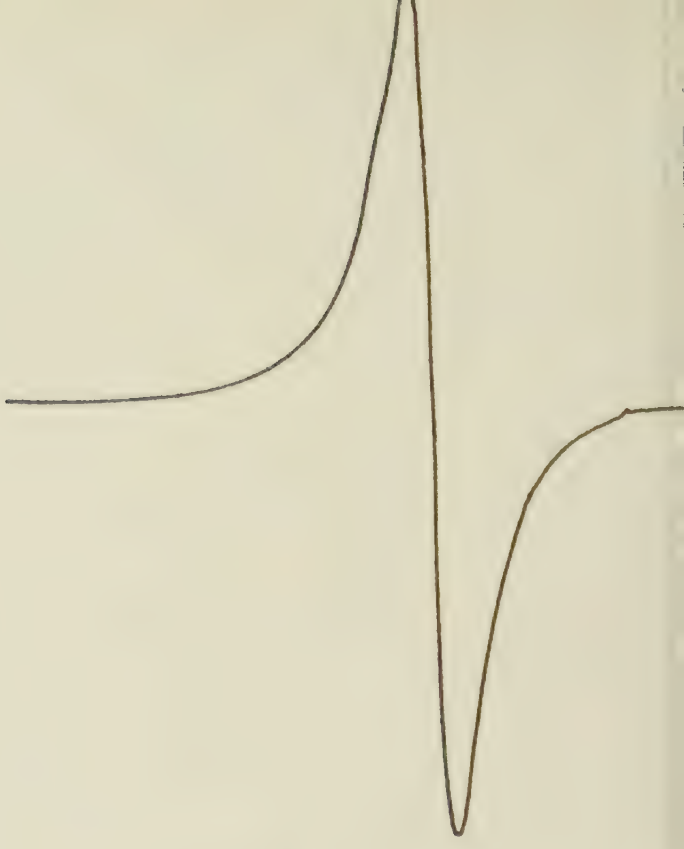
En traçant a^{-1} en fonction de c^{-1}, on doit obtenir une droite, dont l'ordonnée à l'origine nous donne $(\xi \frac{\gamma_e}{\gamma_p})^{-1}$, c'est-à-dire finalement le paramètre de couplage ξ. Cette extrapolation à concentration infinie, revient à faire f = 1. La formule $a_\infty = - 660\ \xi\ f$ nous donne alors f pour chaque valeur de a_∞. En appelant $(a_\infty)_{limite} = \xi \frac{\gamma_e}{\gamma_p}$ la valeur de a deux fois extrapolée, on obtiendra :

$$f = \frac{a_\infty}{(a_\infty)_1} \qquad (4)$$



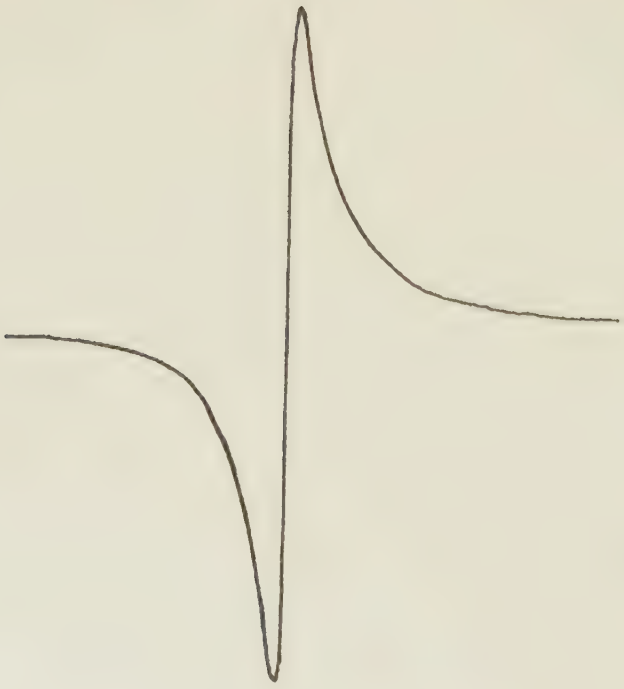
T.H.F M/2+Na

2,28 gauss/cm



T.H.F M/2+K

3,43 gauss/cm



T.H.F M/2+Na

3,43 gauss/cm

Fig: 5_A_2_2_A

Spectres R.P.E de I.N.N
dans T.H.F

CHAPITRE V

ETUDE DES IONS NAPHTALENE, TCNE et HMPT

V-A - NAPHTALENE

5.A.1 - PREPARATION

L'ion naphtalène négatif (INN) s'obtient par action d'un métal alcalin sur une solution de naphtalène. Comme métal alcalin, nous avons utilisé le Na, K et Li et comme solvants, le tétrahydrofuranne (THF) et le 1-2-diméthoxyéthane (DME).

La réaction : $Na + C_{10}H_8 \rightleftarrows Na^+ + C_{10}H_8^-$ est équilibrée, d'après SCOTT, WALKER et HANSLEY |62|.

En introduisant un petit fragment de Na dans une solution M/2 de naphtalène dans le THF, on constate, au bout d'une heure, que le Na prend une teinte verte, avec des zônes presques noires ; le lendemain le THF entourant le Na est devenu noir et quelques jours après, c'est toute la solution qui est devenue noire. Dans ces conditions, on obtient une raie RPE unique d'environ 1,5 gauss de largeur entre pics dérivés (fig. 5.2.2 b).

Si on part d'une solution M/5 de naphtalène dans le THF, le Na introduit, se colore en orangé et on obtient une structure hyperfine de la RPE (voir fig. 5.2.2 d).

5.A.2 - SPECTRE RPE

a) A concentration moyenne (M/100), on observe une raie unique d'environ 5 gauss de large. La raie se rétrécit, par effet d'échange, lorsque la concentration augmente et descend à 1 gauss pour M/10 (LIPKIN, PAUL et TOWNSEND |48| (voir fig. 5.A.2.2). Le facteur g déterminé par la méthode du § 2.2.3 est de g = 2,00272 (8).

b) En solution diluée, on observe une structure hyperfine qui s'étend sur 27 gauss environ, avec 17 composantes dans le cas général (TUTTLE, WARD et WEISSMAN) |69|. Cela s'explique par l'existence de deux catégories de protons α et β dans le naphtalène (voir fig. 1) ; les densités électroniques

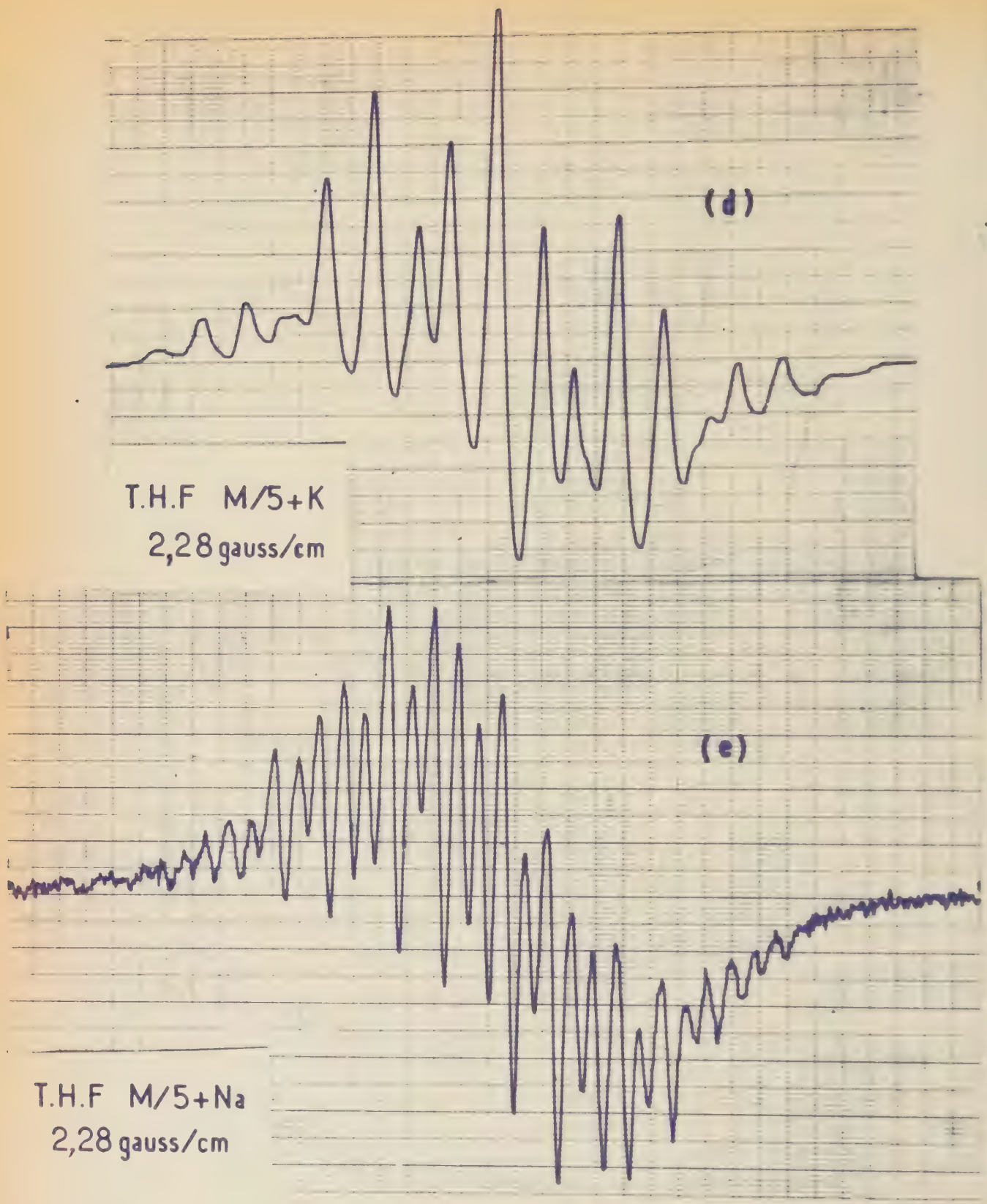


Fig: 5_A_2_2_B Spectres R.P.E de I.N.N dans T.H.F

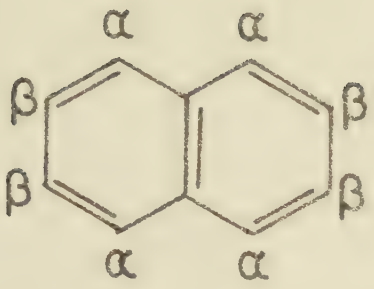


Fig: 1_ NAPHTALENE

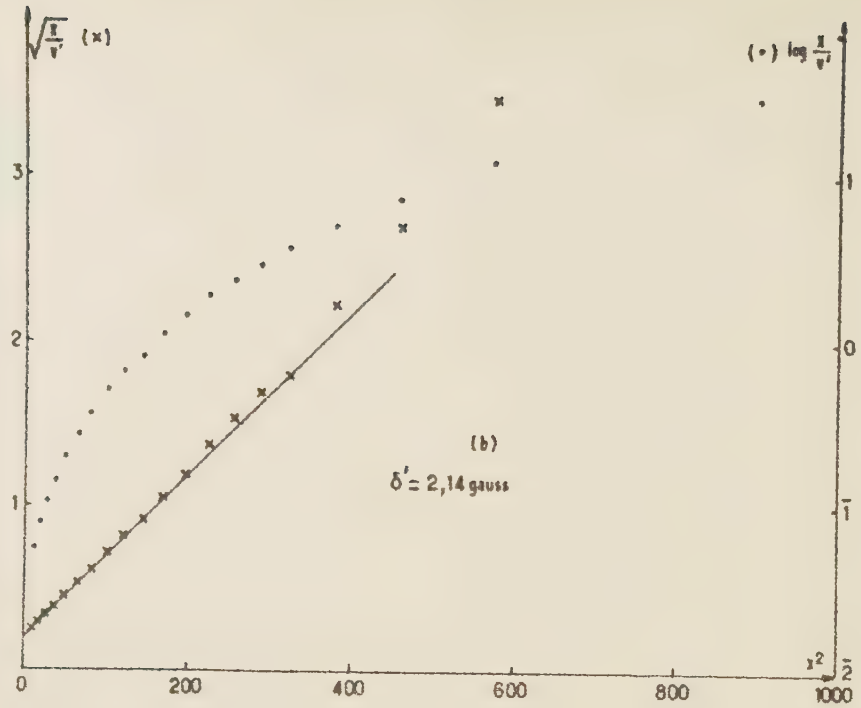
étant respectivement de $d_\alpha = 0,181$ sur les sites α et $d_\beta = 0,069$ sur les sites β. On remarque que :

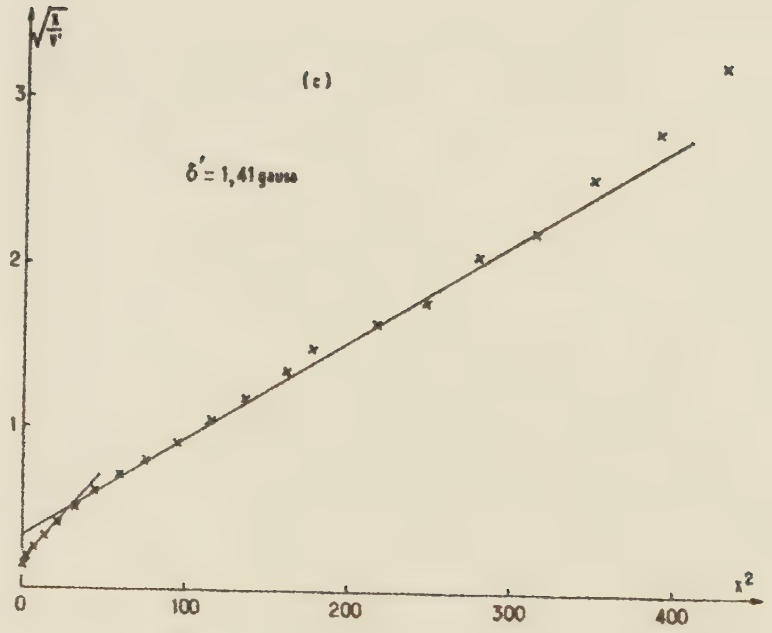
$\frac{d_\alpha}{d_\beta} = 2,8$, ce rapport étant le même que celui des écarts hyperfins observés à savoir : 4,95 et 1,865 gauss et l'on montre aisément que la décomposition hyperfine théorique de 25 composantes pour 2 groupes de 4 protons équivalents : $(2nI + 1)^2 = 25$ avec $n = 4$ et $I = 1/2$ se réduit à 17 composantes, si le rapport des écarts hyperfins est voisin de 3 (voir fig. 5.A.2.2).

La résolution complète en 25 composantes a pu être obtenu par ATHERTON et WEISSMAN |10 a|.

Cependant le spectre de l'INN dans le THF, en présence de Na, présente une structure hyperfine beaucoup plus complexe |74| (voir fig. 5.A.2.2).

Une explication de cette anomalie est suggérée par ATHERTON |10 a| et Malcolm BERSOHN |13| en admettant que les ions Na^+ et $C_{10}H_8^-$ sont associés dans THF et dissociés dans DME et qu'ainsi, aux 25 composantes de l'INN il faille ajouter les raies dues à l'ion double.





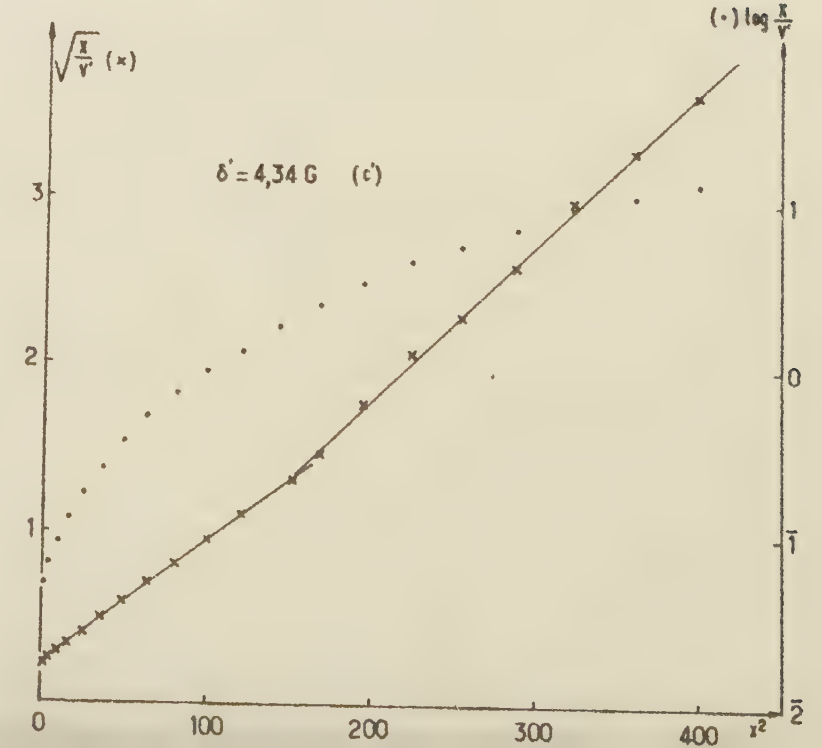


Figure 5-A-3

Anamorphose graphique
des dérivées des raies RPE
de INN dans THF

5.A.3 - FORME DES RAIES RPE

Nous avons appliqué la méthode de Tikhomirova (voir § 1.5) à des raies de différentes concentrations de NNI dans THF. La fig. 5.A.3 montre que ces raies sont parfaitement lorentziennes jusqu'à ± 6 gauss de part et d'autre du centre.

Cette forme lorentzienne est caractéristique du rétrécissement par effet d'échange (voir § 1.7). Les raies (c) et (c') ont ceci de curieux que l'on peut trouver, dans l'anamorphose graphique, 2 droites de pentes différentes correspondant donc à 2 formes lorentzienne de paramètre différent. Les lettres (b) et (c) de la fig. 5.A.3 correspondent aux spectres RPE (b) et (c) de la fig. 5.A.2.2.A, dont les largeurs entre pics dérivés sont respectivement $\delta'_{(b)} = 2,14$ gauss et $\delta'_{(c)} = 1,41$ gauss.

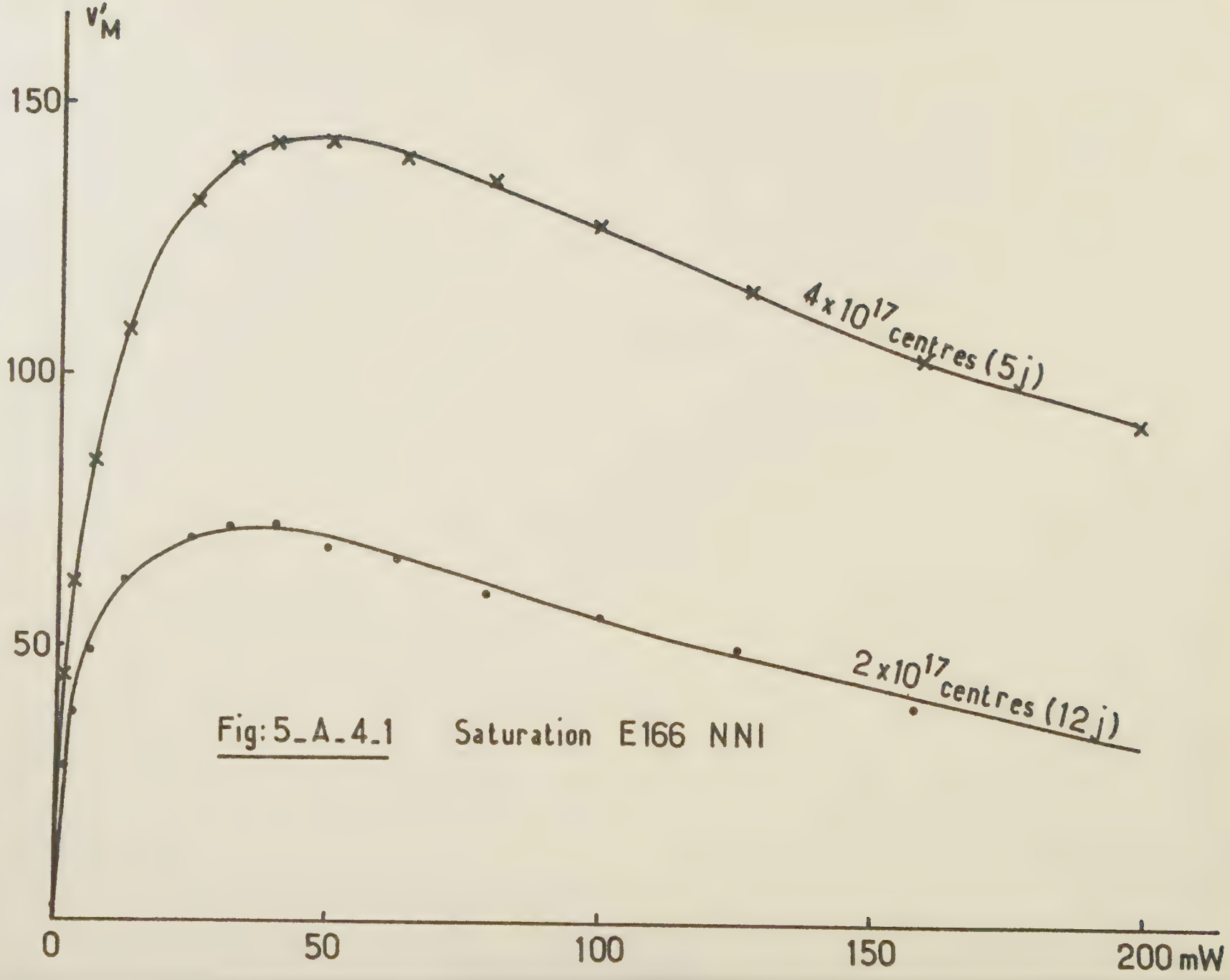


Fig: 5_A_4_1 Saturation E166 NNI

5.A.4 - SATURATION DE INN DANS THF

Les courbes de saturation de la fig. 5.A.4.1 sont relatives à un même échantillon n° E 166 préparé avec une solution de naphtalène M/2 dans du THF, par addition d'un fragment de Na. Au bout de 5 jours, la largeur de la raie dérivée était $\delta' = 1,41$ G et la concentration de 4.10^{17} centres. Le maximum se situant vers 45 mW (Q = 960, d'où $B_2 = 0,1$ G) on calcule $\tau_1\tau_2 = 1,6.10^{-13}$ s^2 (cf. formule 5 du § 3.1.2) et $\tau_2 = 2/\gamma_e\delta' \sqrt{3} = 4,65.10^{-8}$s, d'où $\tau_1 = 3,48.10^{-6}$s.

Au bout de 12 jours, la largeur de la raie avait diminué ($\delta' = 1,33$ G) et la concentration n'était plus que 2.10^{17} centres. Le maximum de la courbe de saturation se situait alors vers 35 mW, d'où $\tau_1\tau_2 = 2.10^{-13}$s^2, $\tau_2 = 4,94.10^{-8}$s et $\tau_1 = 4.10^{-6}$s.

La fig. 5.A.4.2 montre l'élargissement de la raie dérivée pendant la saturation. Les 2 droites obtenues se rapportent au même échantillon que les courbes de la fig. 5.A.4.1.

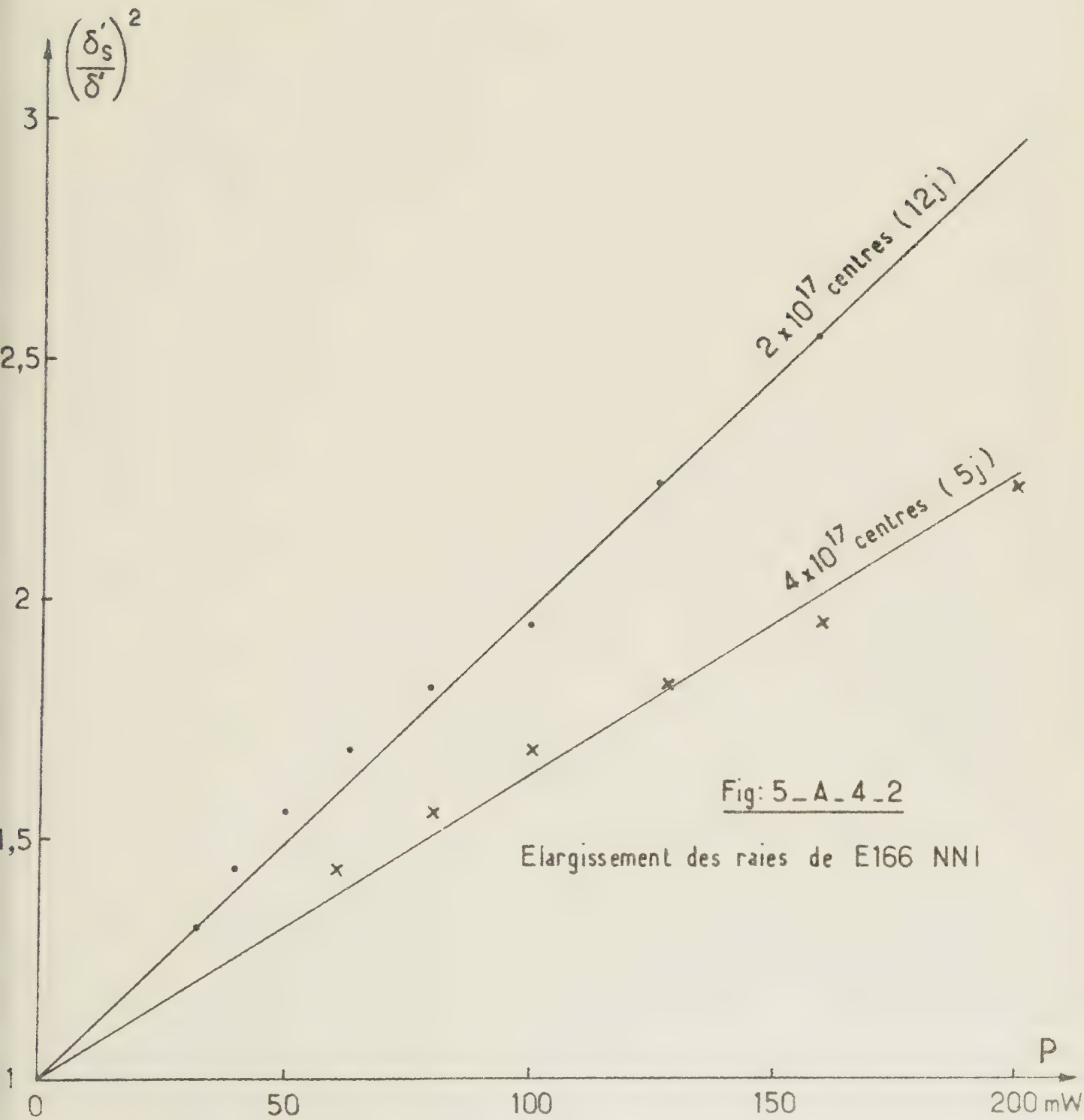
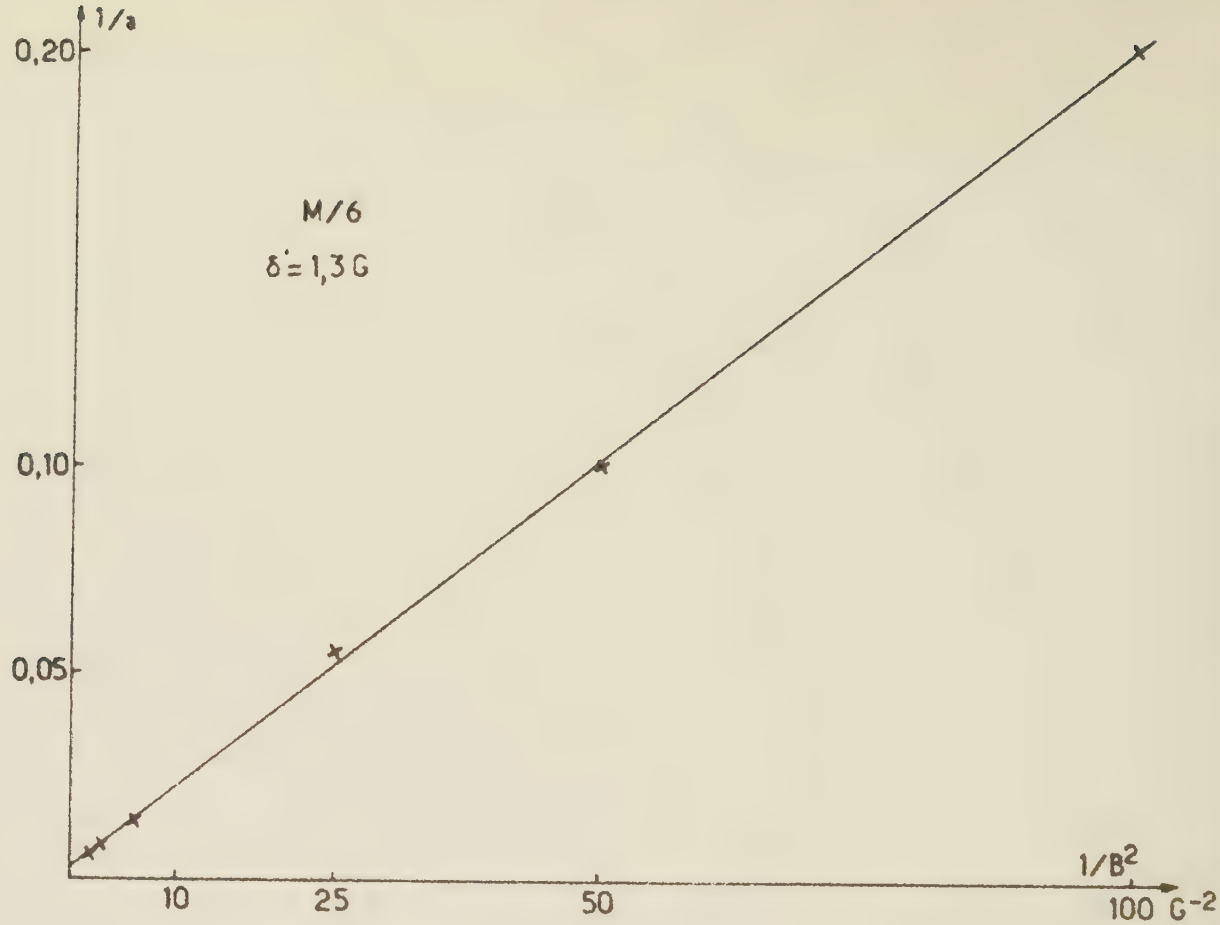


Fig: 5_A_4_2

Elargissement des raies de E166 NN1



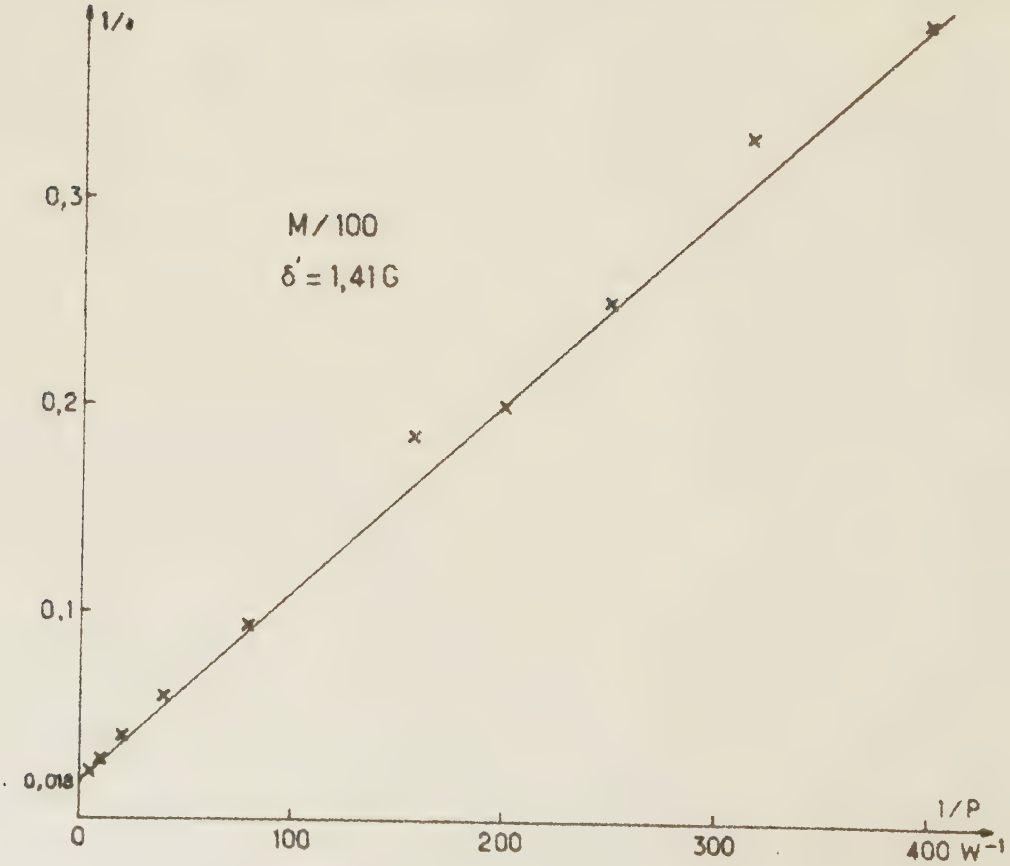


Fig: 5_A_5 Polarisation dynamique de l'ion naphtalène dans le T H F

5.A.5 - EFFET OVERHAUSER INVERSE

Sur la fig. 5.A.5, on a porté, pour 2 échantillons de INN, 1/a en f(1/P) et on obtient une droite, conformément à la formule (voir § 4.5) :

$$a^{-1} = a_{\infty}^{-1} (1 + k/P)$$

La courbe supérieure est relative à un échantillon contenant 6.10^{18} centres, ce qui, compte-tenu du volume de l'échantillon, donne une concentration moyenne de 10^{20} centres/cm^3 (M/6). La largeur entre pics dérivés est δ' : 1,3 G. La valeur du facteur de polarisation dynamique extrapolé a_{∞}, avoisine - 300 ± 30, ce qui indique une interaction dipolaire pure, avec un facteur de fuite f ≃ 1. On vérifie, en effet, à partir de la valeur maximale obtenue a = - 145 ± 15 |59|, pour un champ hyperfréquence dans la cavité B_2 = 1 G, ce qui correspond à un facteur de saturation s = 0,44, que a = - 330 sf = 146 f entraîne f ≃ 1. Dans les mêmes conditions, mais en utilisant le DME, comme solvant, ANDERSON |10| a obtenu a = - 120 et une valeur extrapolée a = - 150.

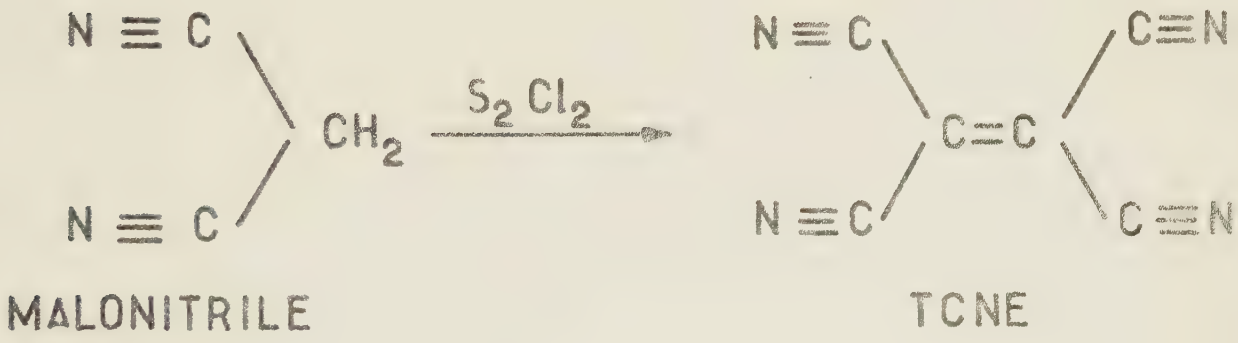
La courbe inférieure de la fig. 5.A.5 se rapporte à un échantillon contenant 4.10^{17} centres, ce qui, compte-tenu du volume de l'échantillon, donne une concentration moyenne de 6.10^{18} centres/cm^3 (M/100) ; or δ' = 1,41 G, ce qui suppose une concentration locale d'ions naphtalène plus importante, probablement à la surface du Na, mais pour la PDN, c'est la concentration moyenne qui compte, du fait qu'il faut communiquer, par diffusion, la polarisation à l'ensemble des spins nucléaires de l'échantillon. La valeur extrapolée a_{∞} = 55,5 suppose, en effet, un facteur de fuite f = 0,17.

V-B - TETRACYANOETHYLENE (TCNE)

5.B.1 - PREPARATION ET PROPRIETES

5.B.1.1 - T.C.N.E

Le TCNE fut le premier percyano-oléfine à être préparé, par WINKLER |78| en 1962. C'est un composé aux multiples possibilités et exceptionnellement réactif. Sa préparation se fait à partir du malonitrile par différentes méthodes (voir DURGA NATH DHAR) |29| ; la méthode originale consistant en l'action de S_2Cl_2 dans un mélange de chloroforme et tétrachloroéthylène à l'ébullition :



Nous avons utilisé le produit fabriqué par ALDRICH. C'est un solide incolore qui se sublime vers 120° C, sous la pression atmosphérique et fond à 198° - 200°, en tube scellé. Il émet lentement de l'acide cyanhydrique quand il est exposé à l'air humide.

Il a une grande affinité électronique et une énergie de stabilisation négative (- 27 mth/mole) indiquant que la répulsion électrostatique entre les groupes cyanogènes, fortement polaires, prédomine sur la stabilisation par délocalisation électronique.

La présence de 4 groupes fortement électronégatifs diminue la densité électronique autour du groupement éthylénique et rend ainsi le TCNE fortement accepteur d'électrons. Avec des donneurs d'électrons convenables, par exemple, des composés ayant des électrons π aromatiques, il forme, en solution, des complexes moléculaires colorés par une interaction de transfert

de charge intermoléculaire. La réaction est réversible : donneur, accepteur et complexes existent en équilibre.

5.B.1.2 - Anion TCNE

Nous avons préparé l'anion $TCNE^-$ par addition d'un petit fragment de Na dans une solution de TCNE dans le DME, comme nous l'avions fait pour la préparation de l'ion naphtalène négatif. La solution de TCNE dans le DME légèrement jaunâtre devient brun clair après addition du Na et brun foncé pour les solutions concentrées.

Ces solutions scellées sous vide se conservent parfaitement plusieurs mois, sans diminution appréciable de leur spectre RPE.

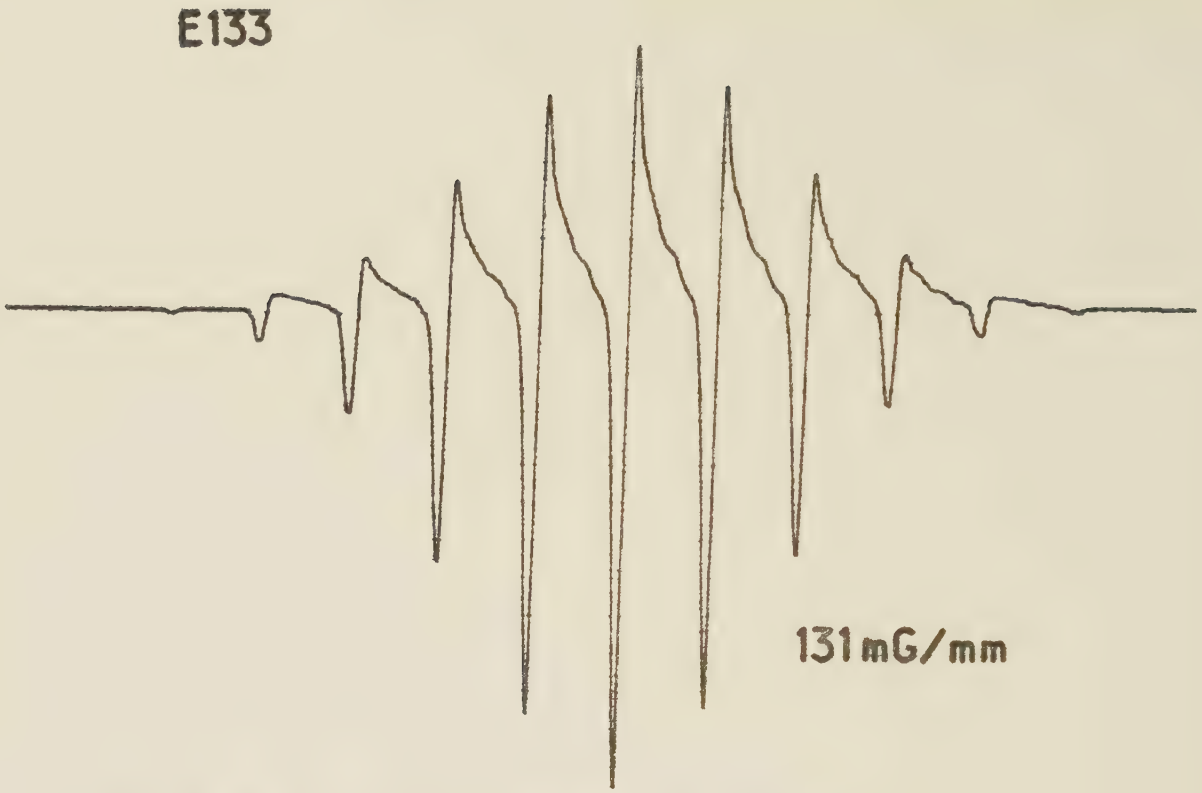


Fig: 5_B_1 Spectre RPE du $TCNE^-$

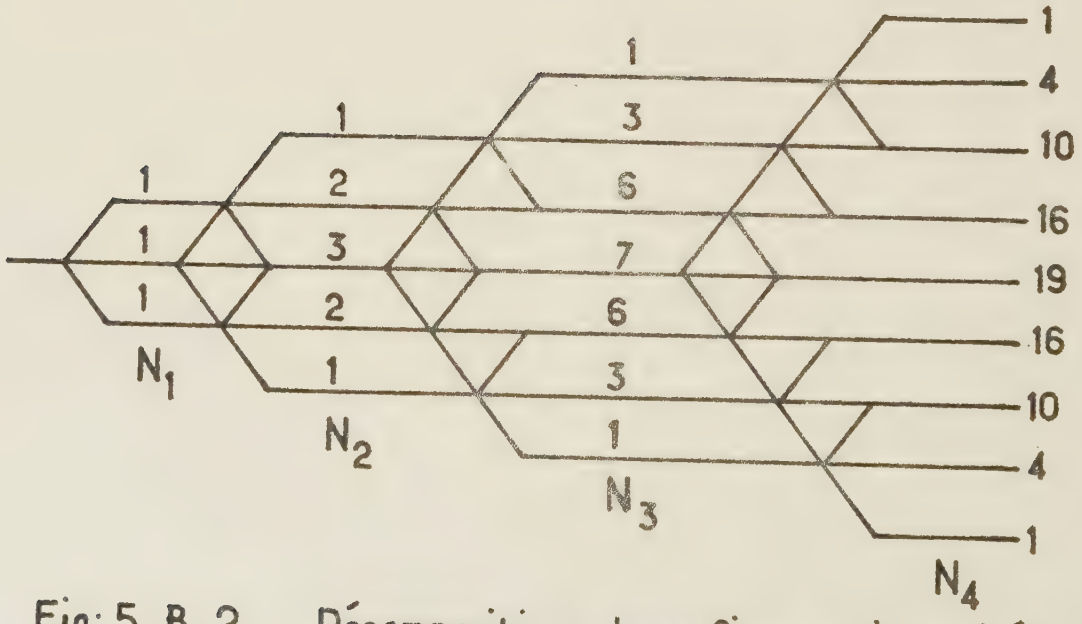


Fig: 5_B_2 Décomposition hyperfine et intensités des raies du $TCNE^-$

5.B.2 - SPECTRE RPE

En solution concentrée, la raie d'absorption unique est fortement rétrécie par effet d'échange. En partant d'une solution de T.C.N.E. M/5 dans le DME, nous avons obtenu une raie de 1,3 G de largeur entre pics dérivés.

Le facteur g, déterminé par la méthode du § 2.2.3 est de : g = 2,00264 (8) en bon accord avec la valeur (g = 2,0026 ± 0,0002) donnée par PHILLIPS |53|.

En solution diluée la raie s'élargit et une structure hyperfine apparaît. Le spectre de la fig. 5.B.1 a été obtenu à partir d'une solution de TCNE/DME, M/100 (+ Na). Il comprend 9 raies séparées par 1,56 gauss. Cela s'explique par couplage du spin électronique avec les n = 4 spins nucléaires de l'azote (I = 1), en admettant qu'ils jouent des rôles équivalents ; on a alors (2 nI + 1) raies = 2 . 4 . 1 + 1 = 9 raies, dont les intensités ont pour valeurs

1-4-10-16-19-16-10-4-1

ainsi que le montre la fig. 5.B.2.

On distingue sur le spectre 5.B.1 deux raies satellites, à droite et à gauche, qui sont dues au C13 et dont la constante hyperfine :

$$a_{C13} = 9{,}4 \text{ gauss} = 6\, a_{N14}$$

ce qui explique que l'ensemble se présente comme 11 raies régulièrement espacées.

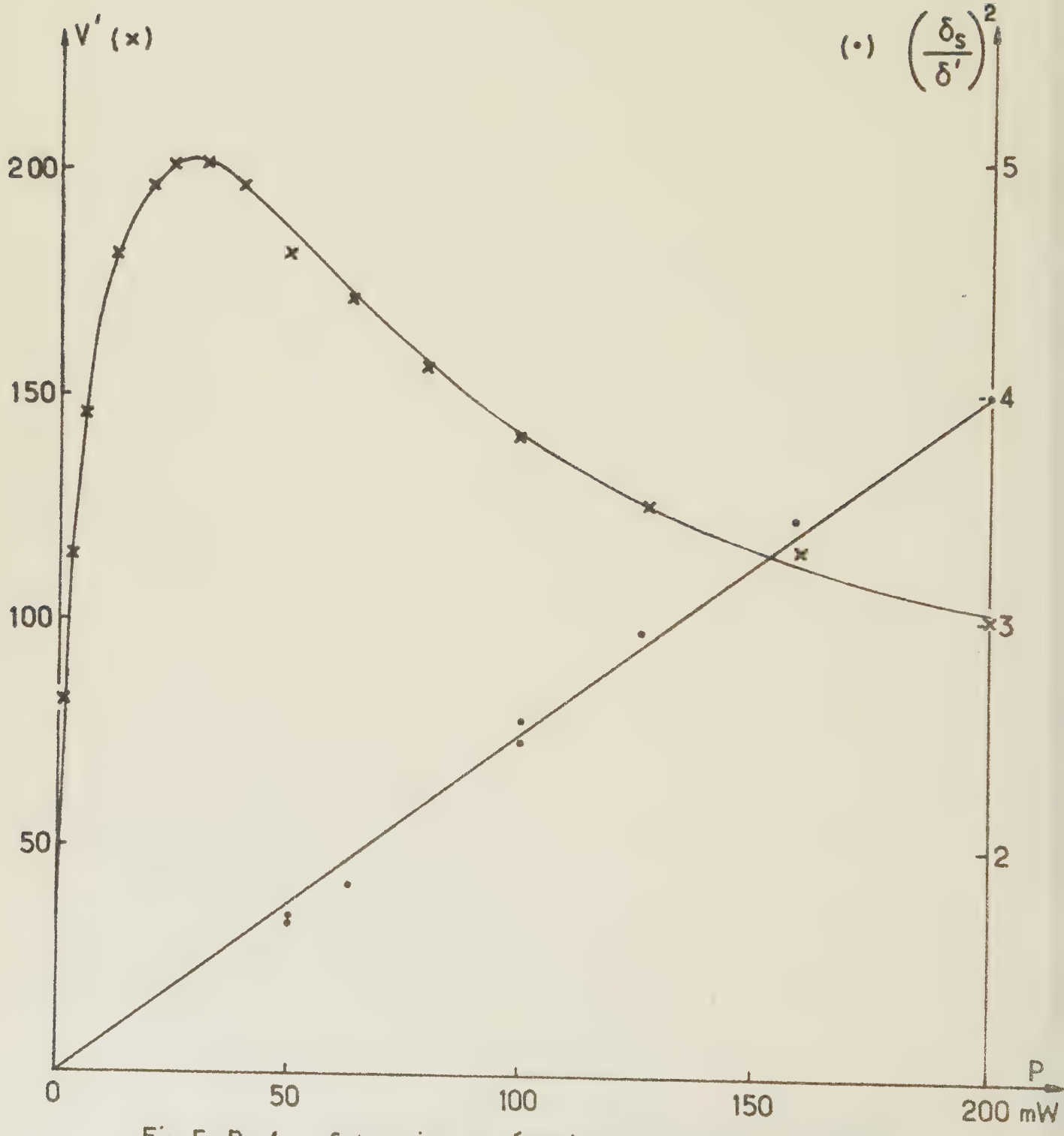


Fig: 5_B_4 Saturation et élargissement de la raie R.P.E de E137 $TCNE^-$ M/20

5.B.3 - LARGEURS ET FORMES DES RAIES RPE

Nous avons préparé et étudié, au cours du temps, 3 échantillons de TCNE dissout dans le DME avec un petit fragment de Na, puis scellé sous vide.

a) E 133 (M/100) donne une structure hyperfine dès le premier jour, dont nous reproduisons fig. 5.B.1 l'enregistrement effectué 8 mois plus tard.

b) E 137 (M/5) donne une raie unique fortement rétrécie par échange, de largeur entre pics dérivés $\delta' = 1,4$ G, de concentration réelle déterminée par comparaison avec le DPPH, $c \simeq 3.10^{19}$ centres/cm$^3 = \frac{M}{20}$. Pas de changement important pendant 8 mois.

c) E 139 (M) donnait à l'origine une raie unique très fortement retrécie, de largeur $\delta' = 0,92$ G. Au bout de 8 mois, cette raie s'était élargie ($\delta' = 3,1$ G) sa concentration réelle étant alors $c = 27,5 \cdot 10^{19}$ centres/cm$^3 \simeq M/2,2$.

5.B.4 - SATURATION RPE

La saturation de la raie RPE est visible sur la fig. 5.B.4, où l'on a représenté l'intensité V' du maximum de la dérivée de la raie d'absorption en fonction de la puissance hyperfréquence à l'entrée de la cavité pour l'échantillon E 137 (M/20).

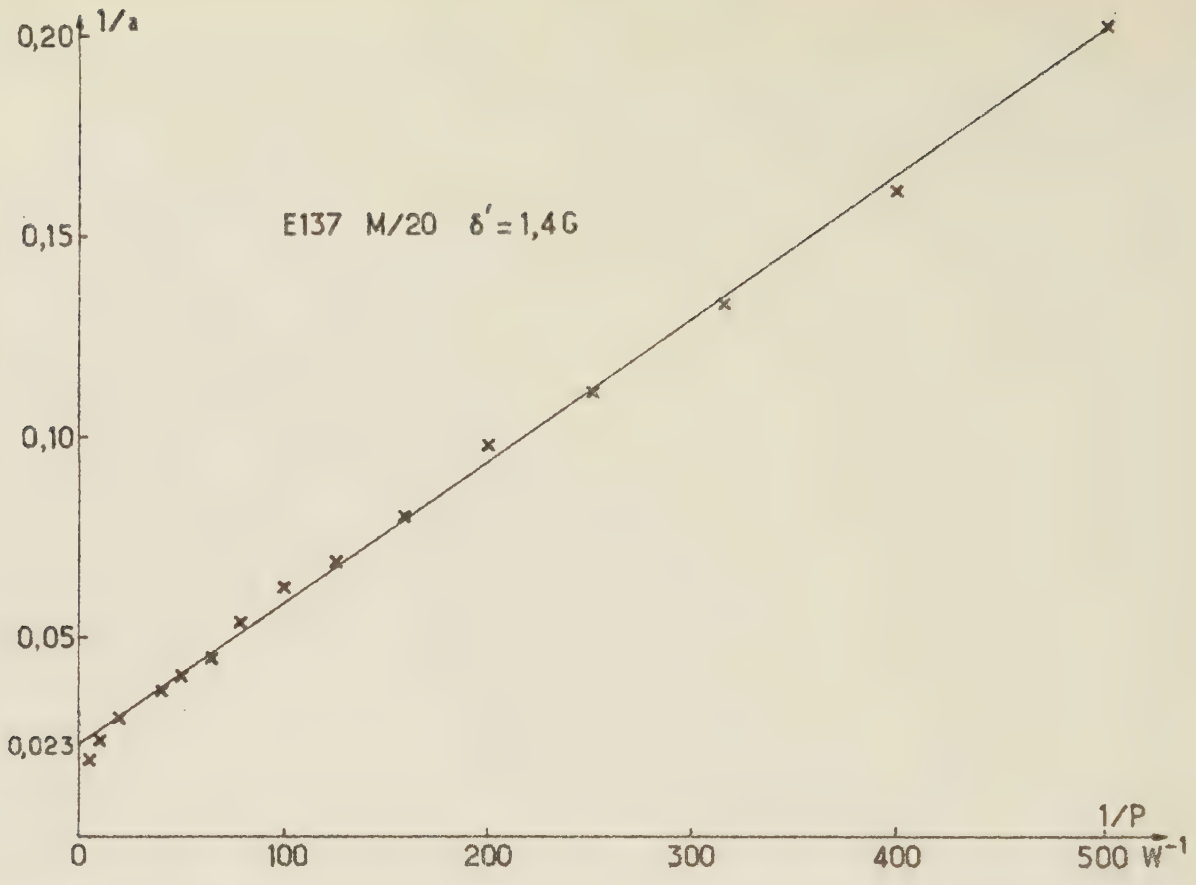
A partir du maximum maximorum, où P = 28 mW ce qui donne $B_2 = 65$ mG (avec un $Q \simeq 700$), on calcule, à partir de $2\,\gamma_e^2\,\tau_1\tau_2\,B_2^2 = 1$ (§ 3.1.2)

$$\tau_1\tau_2 = 3,8 \cdot 10^{-13}\ s^2$$

et à partir de $\delta' = 1,4$ gauss, on calcule

$$\tau_2 = \frac{2}{\gamma_e\,\delta'\,\sqrt{3}} = 4,7 \cdot 10^{-8}\ s$$

d'où $\tau_1 \# 8 \cdot 10^{-6}$ s



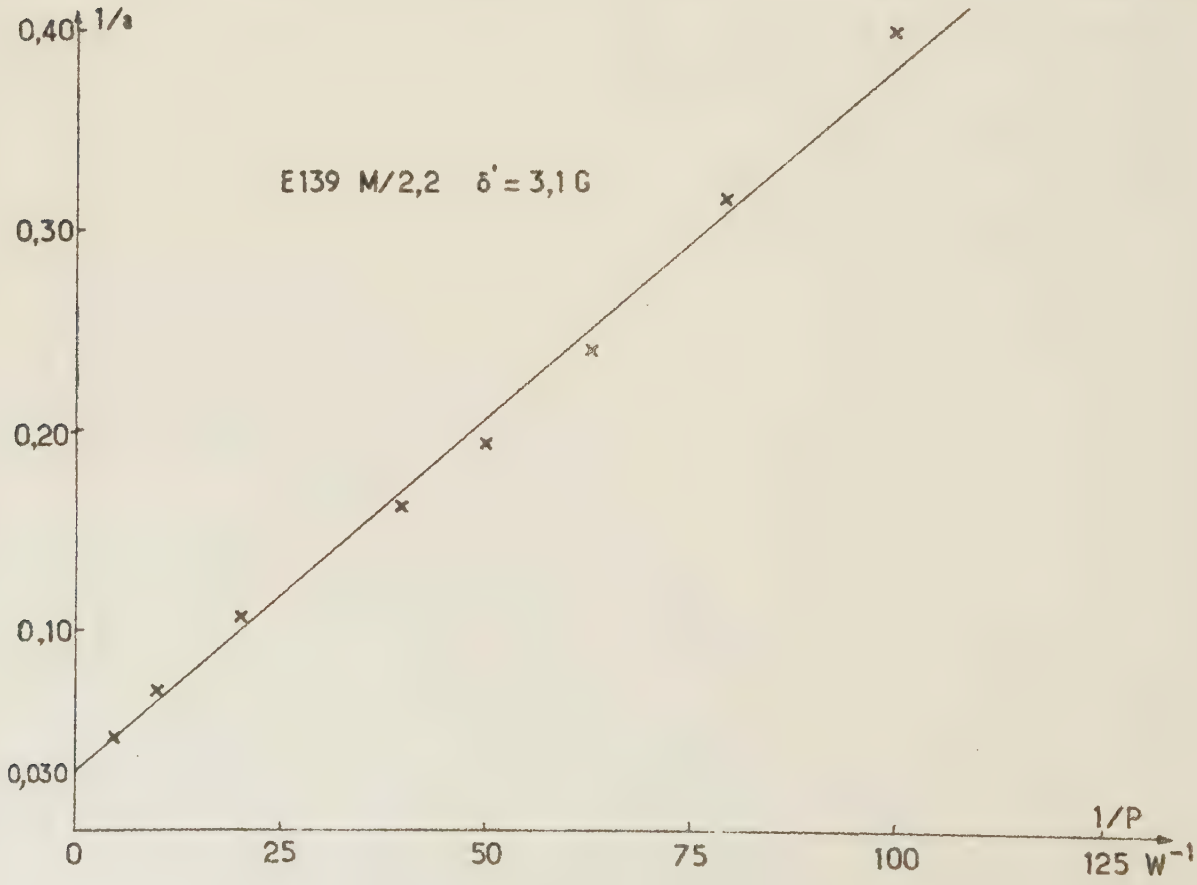


Fig: 5_B_5 PDN du $TCNE^-$

5.B.5 - EFFET OVERHAUSER NEGATIF

La saturation de la raie RPE produit une inversion de la raie RMN, comme pour l'ion naphtalène.

On a représenté sur la fig. 5.B.5, a^{-1} en $f(P^{-1})$ pour les deux échantillons E 137 et E 139 (âgés de 8 mois) on obtient des valeurs respectivement égales

$$\text{pour } \frac{1}{a_\infty} \text{ à : } 0{,}023 \quad \text{et} \quad 0{,}03$$

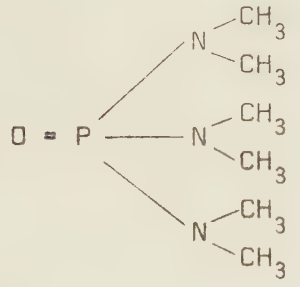
$$\text{d'où } a_\infty = 43{,}5 \quad \text{et} \quad 33{,}3$$

Il sera intéressant de faire une étude systématique en fonction de la concentration, comme nous l'avons fait pour le galvinoxyl (Chapitre VI).

V-C - H.M.P.T.

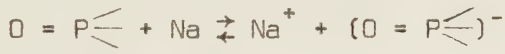
5.C.1 - PREPARATION ET PROPRIETES

L'hexaméthylphosphorotriamide (HMPT) ou hexamétapol a pour formule :



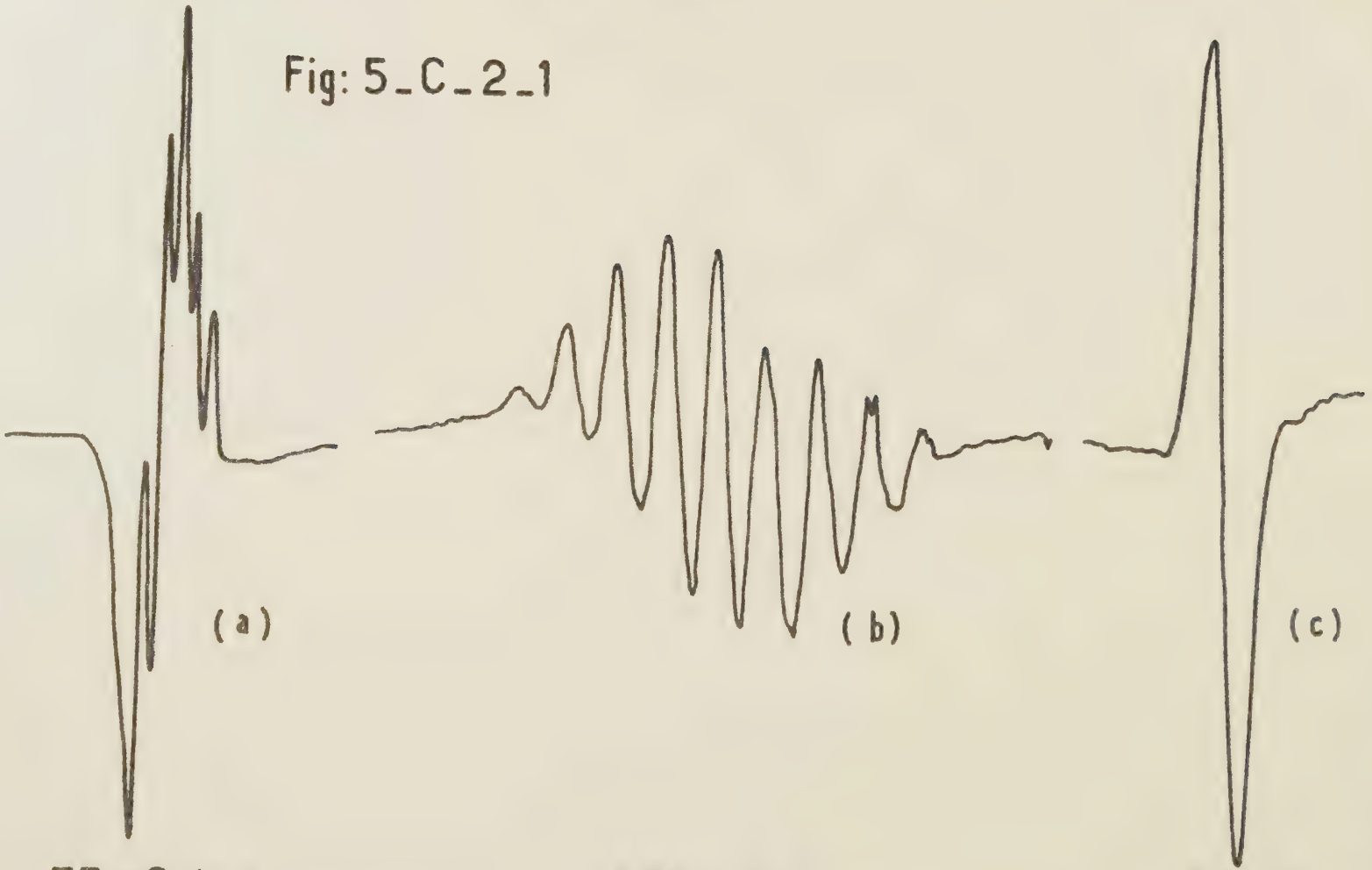
ou $OP\left[N(CH_3)_2\right]_3$

Il possède la propriété de dissoudre les métaux alcalins en donnant des solutions ioniques radicalaires bleues, de concentration atteignant M et stables pendant plusieurs heures (cf. FRAENKEL) |32|. Cette propriété a été observée pour la première fois en 1962 par John MATANOVICH. Contrairement au K et au Li, le Na ne se dissout jamais entièrement, mais ses solutions sont plus stables, aussi est-ce celles-ci que nous avons utilisées de préférence.



Spectres R.P.E du $H.M.P.T^-$

Fig: 5_C_2_1



35 mG/mm
âge : 1h
$H.M.P.T^-$ commercial

332 mG/mm
âge : 76 jours

13 mG/mm
$H.M.P.T^-$ redistillé

5.C.2 - SPECTRE RPE

5.C.2.1 - Structure hyperfine

Dans un premier stade de la préparation de l'ion radical $HMPT^-$, le Na se recouvre d'une couche bleue et nous obtenons un spectre RPE présentant une structure hyperfine, lorsque nous utilisons du HMPT commercial (voir fig. 5.C.2.1). Ce spectre ayant 9 composantes, dont 7 pourraient être attribuées à l'interaction de l'électron libre avec 3 azotes semblables (voir fig. 5.B.2 en se limitant à 3 azotes) et les 2 raies extrêmes au C13. Largeur totale = 0,25 G, chaque composante ayant environ 50 mG.

5.C.2.2 - Raie unique

Ensuite le liquide noircit (bleu extrêmement concentré) et une raie simple apparaît, probablement rétrécie par effet d'échange.

Enfin, au bout de quelques heures, une coloration rouge apparaît et le signal RPE disparaît. Cependant, nous avons conservé des échantillons de $HMPT^-$ en présence d'un excès de Na, durant plus de 2 mois.

Avec du HMPT, fraîchement distillé, cette raie unique est extrêmement fine (fig. 5.C.2.1). En faisant très attention de ne pas la saturer (nous avons dû enregistrer le spectre RPE avec une puissance hyperfréquence de l'ordre de 25 µW), nous sommes descendus à une largeur entre pics dérivés $\delta' \simeq 35$ mG, soit une largeur de raie $\delta \simeq 60$ mG, l'homogénéité de notre électro-aimant et la fréquence de modulation de 100 kHz (voir § 2.1.11), ne nous permettant pas de faire mieux |58|.

Il était également nécessaire de chauffer le filament du klystron sur accus, car le chauffage classique en alternatif produisait un élargissement artificiel de la raie.

Ce résultat est en désaccord avec FRAENKEL |32| qui indique δ = 0,4 G déterminé avec un spectromètre Varian V 4502, à 9,5 GHz ; c'est également en désaccord avec H. NORMANT |51| qui indique δ = 1,2 G. Notre résultat est cependant confirmé par DUPUIS |28| qui indique δ = 40 mG.

Le facteur g déterminé par la méthode du § 2.2.3 est de g = 2,00205 (8), en bon accord avec la valeur indiquée par FRAENKEL (g = 2,00210) et par DUPUIS (g = 2,0020 ± 0,0001).

Cette raie, très fine, se sature très facilement, le signal dérivé maximal étant obtenu pour P = 0,16 mW. Si l'on admet une largeur δ = 60 mG, la formule $\tau_2 = \frac{2}{\gamma_e \delta}$ donne τ_2 = 1,9 µs. Comme $\gamma_e^2 \tau_1 \tau_2 B_2'$ (max) = 2 et que B_2'(max) = 5,6 mG.

$$\tau_1 = 1{,}1 \cdot 10^{-4} \text{ s}$$

5.C.3 - EFFET OVERHAUSER POSITIF

La PDN est délicate à réaliser du fait de la finesse de la raie électronique. Nous avons obtenu [58] une augmentation du signal de RMN, sans inversion et un facteur a = + 15, en accord avec DUPUIS. Cet effet positif suppose une interaction scalaire, ce qui a été vérifié en champ faible (10 G) par CHAUSSE [23], qui a obtenu a = + 350.

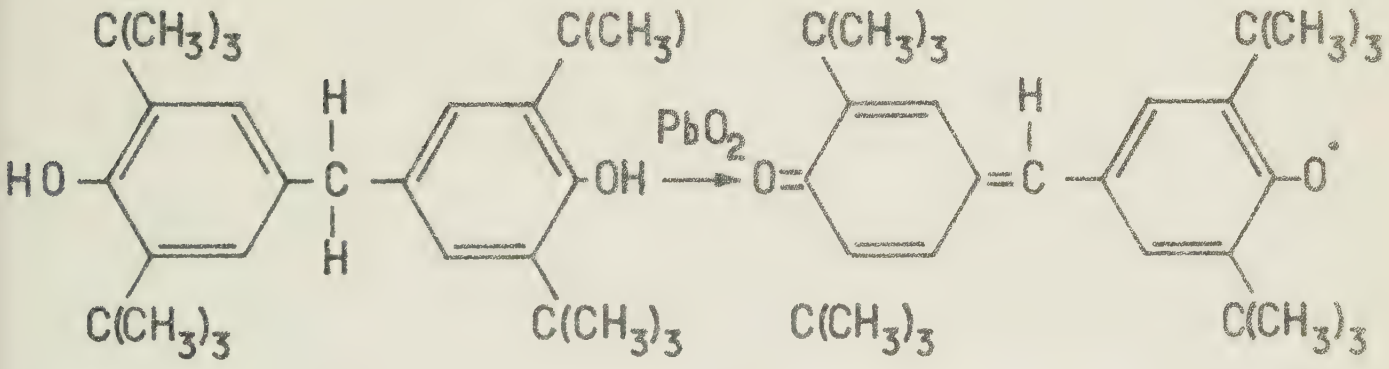
On doit supposer l'existence d'électrons solvatés entourés par les protons du solvant, comme c'est le cas pour les métaux alcalins dissous dans l'ammoniac liquide [20, 22].

CHAPITRE VI

ETUDE DU GALVINOXYL

6.1 - HISTORIQUE ET PREPARATION

Le radical galvinoxyl a été découvert en 1956 par Galvin M. COPPINGER |25|, d'où son nom. Il se prépare par oxydation du 3-3'-5-5'-tétra-tertio-butyl 4-4'-dihydroxydiphénylméthane au moyen de bioxyde de plomb, dans l'éther :



GALVINOXYL

Le produit obtenu dont le nom, d'après la nomenclature est : 2-6 ditertiobutyl α (3-5 ditertiobutyl 4-oxo-2-5 cyclohexadiène-1-ylidène)p-tolyloxy, est un radical libre et on le trouve désigné sous l'appellation de Coppinger's radical (en abrégé CR). Nous avons utilisé le produit préparé par ALDRICH. Sa température de fusion est de 156-160°. Il se présente sous l'aspect de paillettes au reflet violet ; ses solutions dans le THF ou le DME sont de couleur brune très foncée lorsqu'il est concentré, brun-jaunâtre pour $c < M/100$. Sa formule brut est $C_{29}H_{41}O_2$ et sa masse moléculaire de 421,65.

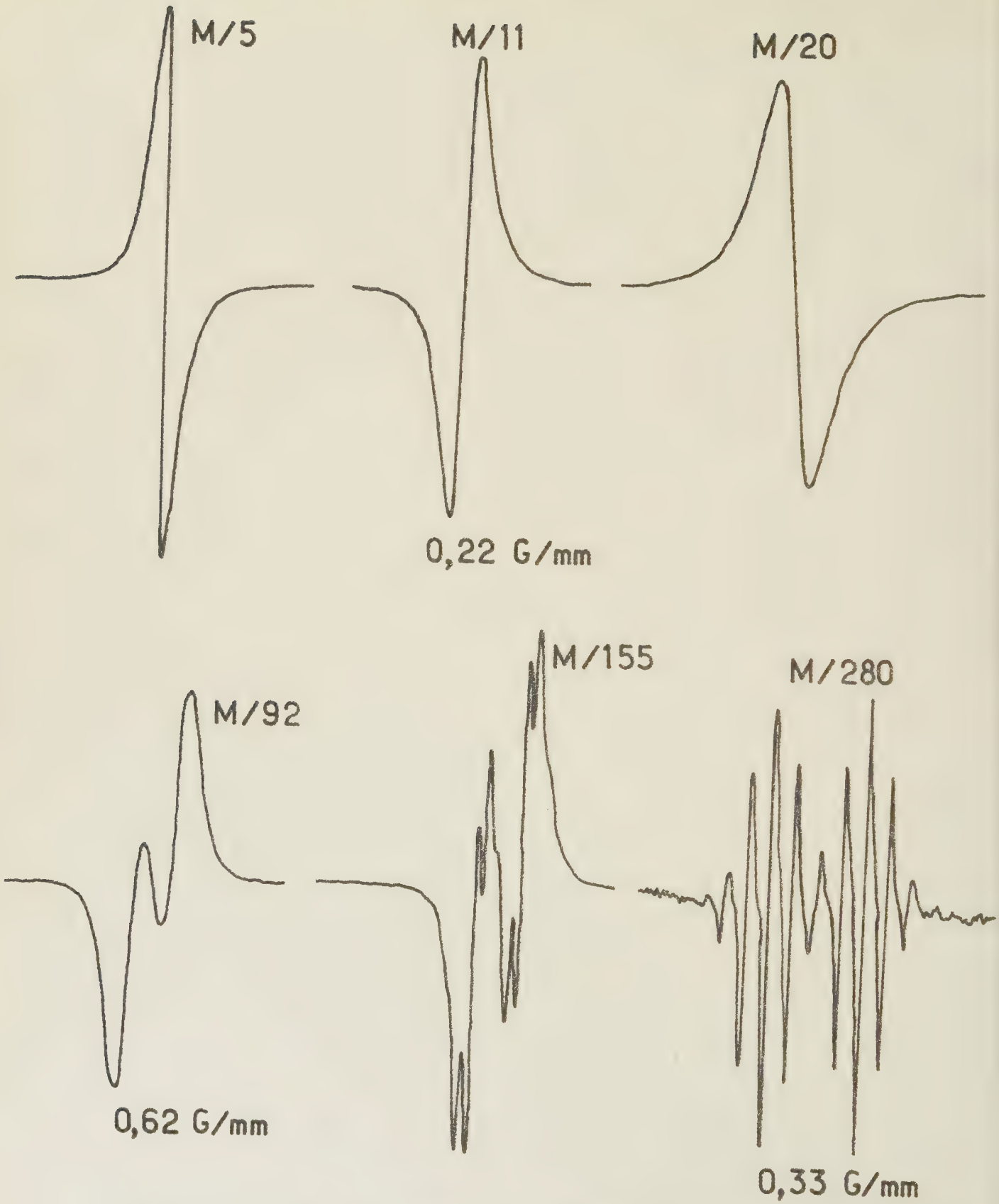


Fig:6_3_1_A Spectres RPE de CR/DME "équilibrés"

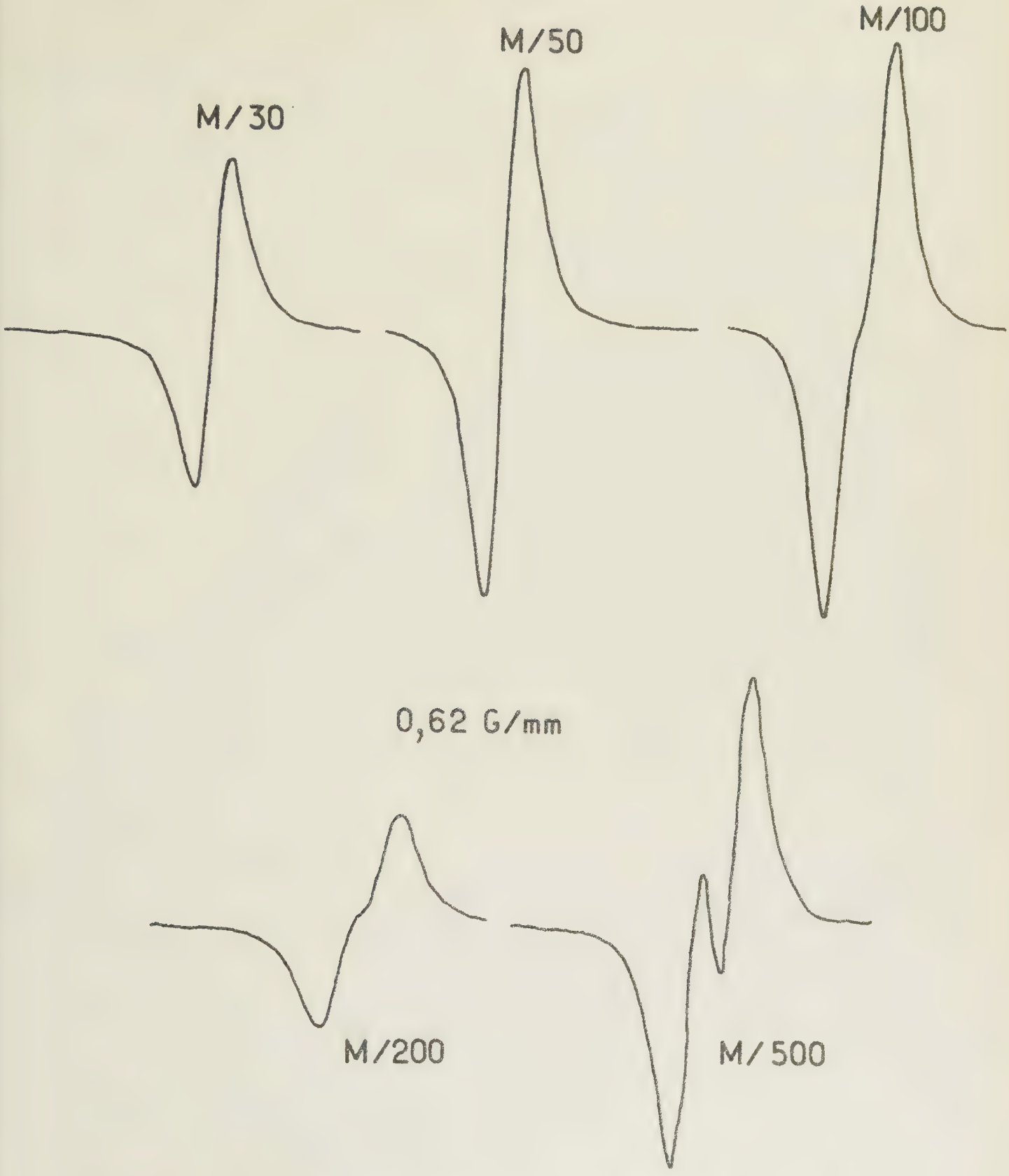


Fig: 6_3_1_B Spectres RPE de CR/DME "frais"

6.2 - PROPRIETES

Les mesures de susceptibilités magnétiques indiquent la présence d'un électron célibataire par molécule à l'état solide.

Son spectre IR présente deux bandes d'absorption intense à 3,37 µ et 6,34 µ.

Son spectre visible (dans le benzène) présente une bande d'absorption intense à 0,43 µ, une autre moins forte à 0,407 µ et une bande faible à 0,77 µ.

D'après Coppinger, ce radical est inerte vis-à-vis de l'oxygène. Il signale qu'aucune réaction ne se produit, à l'état solide, après plusieurs mois, et en solution dans l'isooctane, après plusieurs jours. Cependant, le caractère radicalaire décroît lentement en solution, mais non par suite de réaction avec l'oxygène.

Coppinger signale par contre que le galvinoxyl est sensible à des traces d'acide fort dans des solvants hydroxyles ou hydrocarbonés : par exemple des traces d'acide toluène-sulfonique le transforment en méthanol et en 3-3'-5-5'- tétratertiobutyl-4-4'-diphénoquinone ; enfin des bases le transformeraient en un radical différent qui, lui, réagirait rapidement avec l'oxygène.

WINDLE et THURSTON [77] confirment sa stabilité en signalant qu'une solution scellée à la pression atmosphérique change de couleur après 24 h, alors qu'une solution scellée sous vide reste immuable après plusieurs jours.

6.3 - SPECTRE RPE

6.3.1 - A l'état solide

La raie d'absorption unique présente un sommet plat, due à l'anisotropie ; la largeur entre pics dérivés $\delta B' = 8$ G ; l'enregistrement de la raie dérivée est montré fig. 6.3.1.C.

6.3.2 - En solution concentrée

La raie d'absorption unique est fortement rétrécie par effet d'échange ; la largeur entre pics dérivés descend à 0,5 gauss pour M/5 dans le DME. Le facteur g, déterminé par la méthode du § 2.2.3, est de 2,00457 (8).

Des enregistrements de CR dans le DME sont montrés fig. 6.3.1.

6.3.3 - En solution diluée

La raie s'élargit et une structure hyperfine apparaît. En l'absence d'oxygène, celle-ci est parfaitement résolue, pour c = M/300, en 9 raies se décomposant en 2 groupes de 5 raies, la raie centrale étant commune. Cette décomposition s'explique par l'interaction du spin électronique avec le proton de l'hydrogène central, conduisant à deux niveaux qui se subdivisent à leur tour, par couplage avec les 4 hydrogènes équivalents des cycles, en

$$2\,nI + 1 = 2 \cdot 4 \cdot 1/2 + 1 = 5 \text{ sous-niveaux}$$

dont les intensités respectives sont données par les coefficients du binôme $(1 + x)^4 = 1 - 4 - 6 - 4 - 1$.

Les écarts hyperfins étant tels que deux raies se chevauchent, ce qui explique qu'on observe 9 raies dont les intensités sont : 1-4-6-4-2-4-6-4-1, comme le montre la figure 6.3.2.

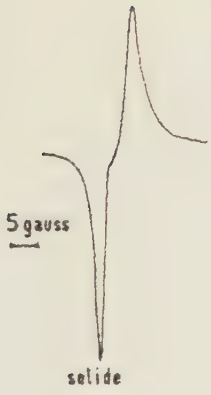


Fig. 6.3.1.C

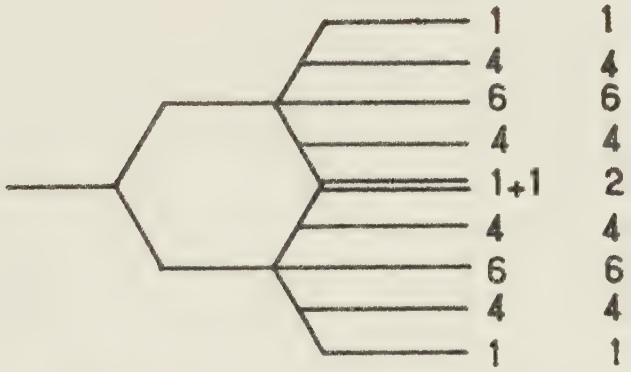


Fig:6_3_2 Décomposition hyperfine et intensités des raies du galvinoxyl

Les constantes de couplage hyperfins sont respectivement :

a_1 = 5,92 G pour l'H central

a_2 = 1,37 G pour les 4 protons équivalents des cycles

a_3 = 0,047 G pour les 36 protons tertio-butyl,

cette dernière valeur est donnée par HAUSSER, BRUNNER et JOCHIMS |34| à partir d'un spectre partiellement résolu en utilisant une détection superhétérodyne.

On remarquera sur les figures 6.3.1 A et B l'influence de l'oxygène dissous. La première planche est relative à des solutions équilibrées dont

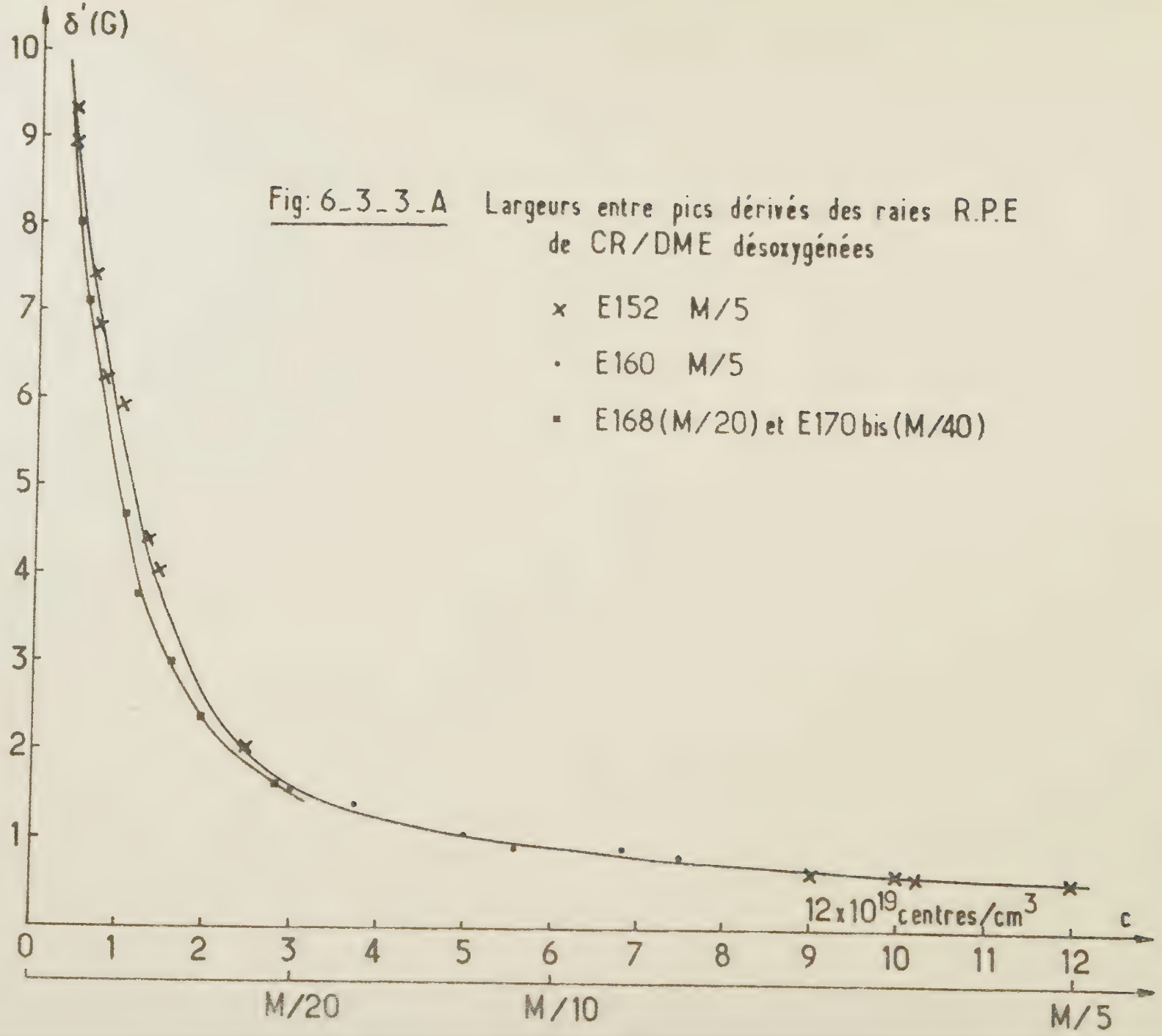


Fig: 6_3_3_A Largeurs entre pics dérivés des raies R.P.E de CR/DME désoxygénées

× E152 M/5

· E160 M/5

▪ E168 (M/20) et E170 bis (M/40)

l'oxygène s'est combiné avec le radical et a perdu son paramagnétisme alors que la 2ème planche se rapporte à des solutions fraîches. Dans ces dernières, la structure hyperfine n'est pas résolue |72 a|.

6.3.4 - Largeurs et formes des raies du galvinoxyl dans le DME et le THF

La largeur entre pics dérivés est portée fig. 6.3.3 en fonction de la concentration ; elle diminue quand la concentration augmente par suite de l'effet d'échange. On a distingué les largeurs des raies de solutions fraîches (fig. 6.3.3.B) et de solutions équilibrées (fig. 6.3.3.A).

TABLEAU 6.3.3

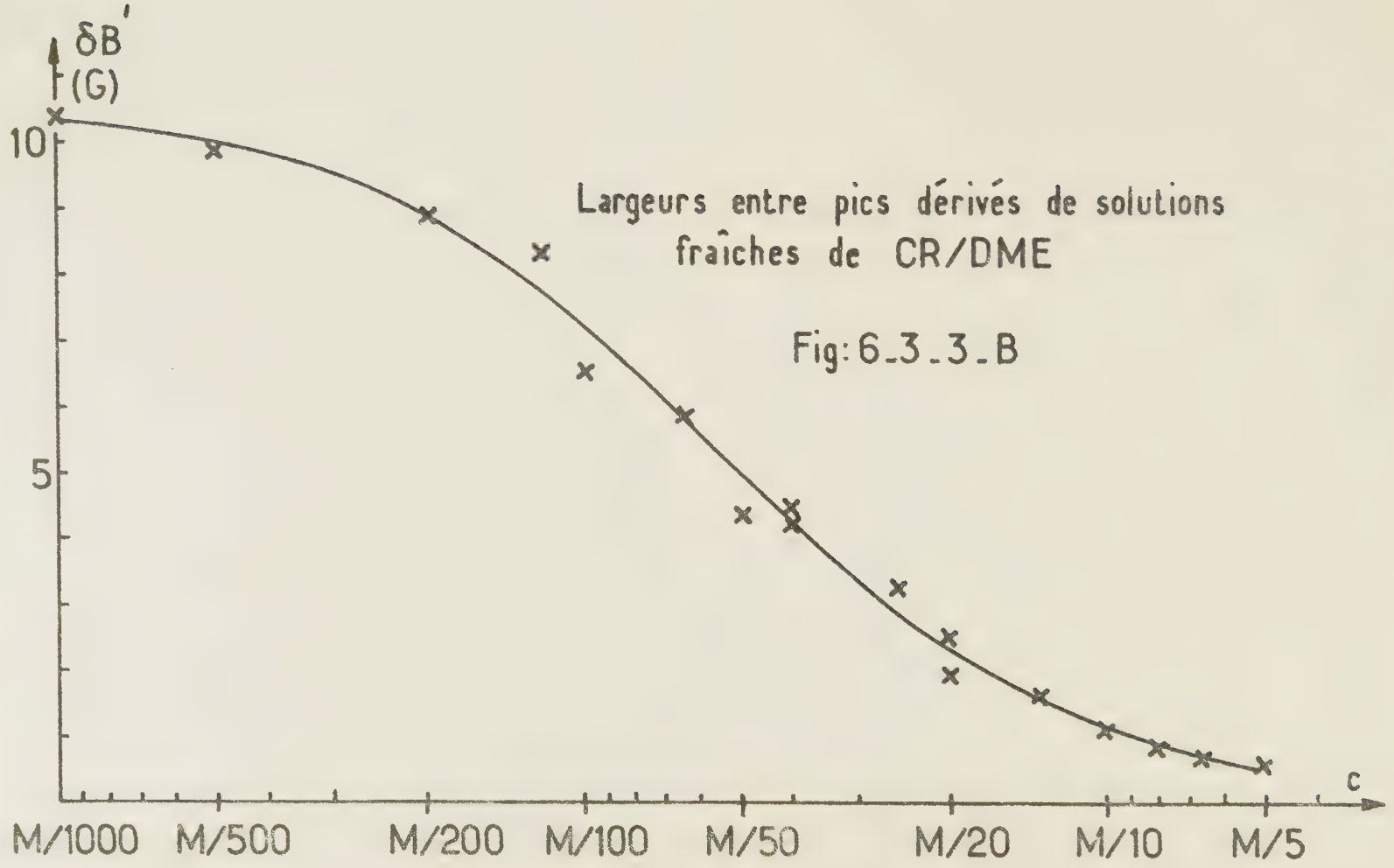
Largeurs entre pics dérivés de solutions équilibrées de CR/DME

E 152 : CR/DME M/5			
âge (jours)	concentration réelle		δ' (G)
	10^{19} centres/cm^3	M/	
0 (1h)			0,525
1	10,5	5,7	0,555
15	2,48	24	2
20	1,43	42	4
22	1,3	46	4,35
27	1	60	5,9
29	0,775	62	6,2
32	0,685	87	6,8
34	0,65	92	7,4
42	0,387	155	9,3
62	0,16	375	11,5

E 160 : CR/DME M/5			
0	10,2	5,9	0,655
3	7,65	7,85	0,785
5	6,80	8,8	0,89
6	5,6	10,7	0,89
7	5	12	1,11
10	3,80	15,8	1,44
12	3	20	1,55

E 168 : CR/DME M/20			
âge (jours)	concentration réelle		δ' (G)
	10^{19} centres/cm^3	M/	
0 (1h)	3	20	1,5
2	2,8	21,5	1,66
5	1,93	31	2,35
7	1,6	38	3
9	1,225	49	3,72
14	0,475	127,5	8

E 170 bis : CR/DME M/40			
2	1,04	58	4,65
7	0,58	104	7,1



Largeurs entre pics dérivés de solutions fraîches de CR/DME

Fig: 6_3_3_B

Nous avons étudié la forme des raies par la méthode de TIKHOMIROVA (voir § 1.5). L'application des formules (2) et (4) de § 1.5 a été faite pour des raies de différentes concentrations.

Nous avons porté $\sqrt{\frac{x}{v'}}$ (forme lorentzienne) et $\log \frac{x}{v'}$ (forme gaussienne) en fonction de x^2 obtenus à partir des enregistrements de la RPE de CR dans THF (fig. 6.3.4 hors-texte). Nous voyons que la raie évolue d'une forme rétrécie par effet d'échange (lorentzienne au centre et gaussienne sur les ailes) à une forme purement gaussienne à partir de $c \geqslant M/100$.

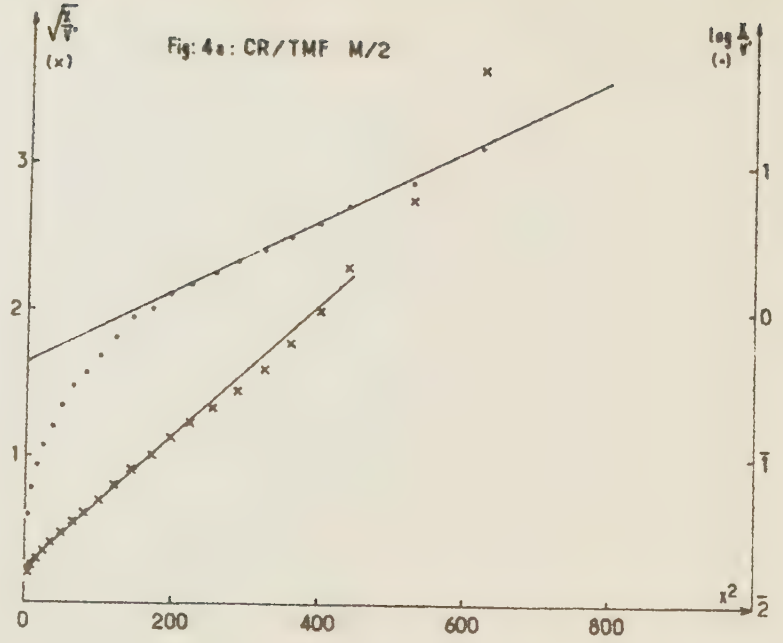
Pour les concentrations intermédiaires, il n'est pas possible de conclure à une forme lorentzienne ou gaussienne. C'est ainsi que pour l'échantillon CR/DME M/40 (voir fig. 6.3.5 d) les points ne s'alignant pas, nous avons essayé une autre loi de variation, intermédiaire entre les lois lorentziennes et gaussiennes :

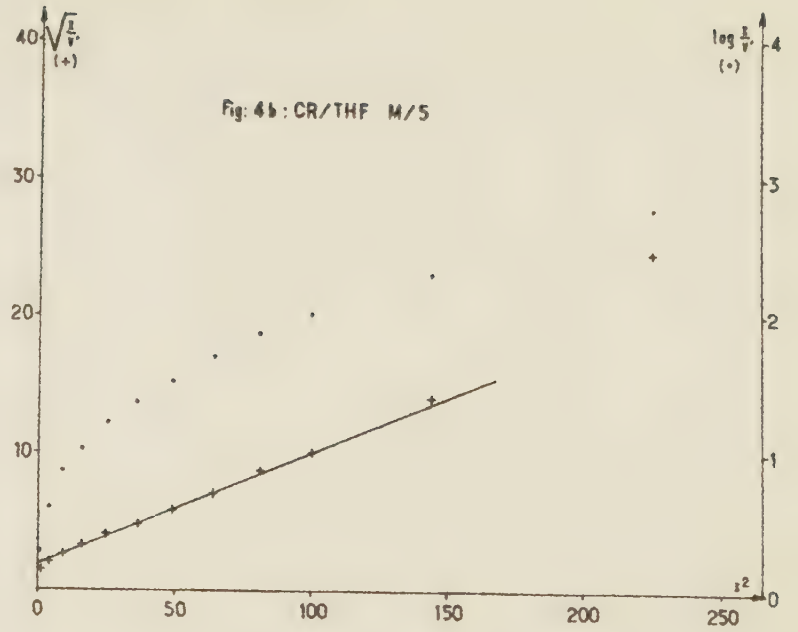
$$v = \frac{a}{1 + b^2 x^4} \qquad (1)$$

d'où (voir annexe 7.3.2) :

$$\sqrt{\frac{x^3}{v'}} = \frac{0{,}455}{\delta B^{5/2} \sqrt{v'}} x^4 + \frac{0{,}455 \ \delta B^{3/2}}{\sqrt{v'}} \qquad (2)$$

Nous avons porté (fig. 6.3.5 d') $\sqrt{\frac{x^3}{v'}}$ en $f(x^4)$ et nous obtenons une droite à partir de $x \simeq 6$ G, le centre de la raie étant plutôt lorentzien.





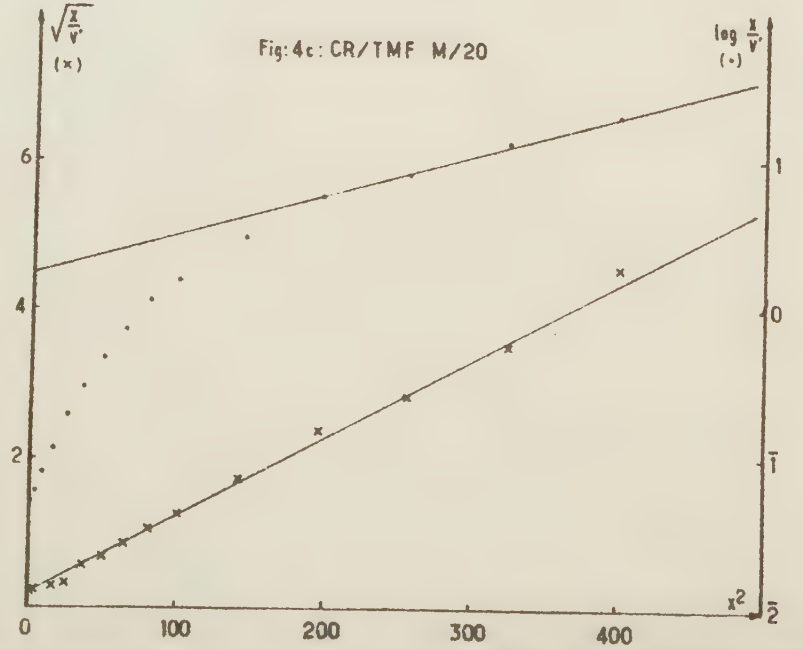


Fig.6-3-4 : Anamorphose graphique des dérivées des raies RPE de galvinoxyl dans THF.

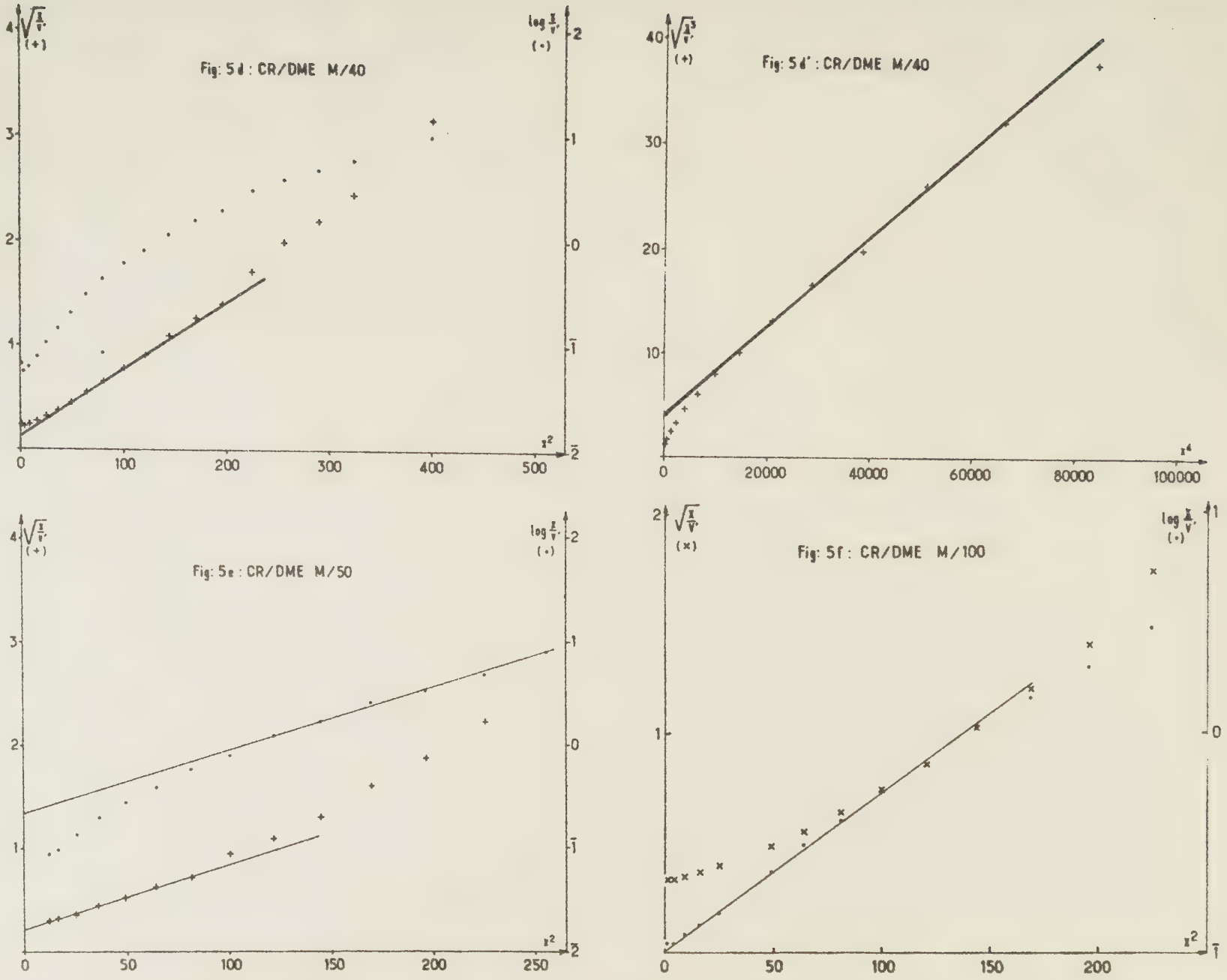


Fig. 6-3-5 : Anamorphose graphique des dérivées des raies RPE de CR dans DME

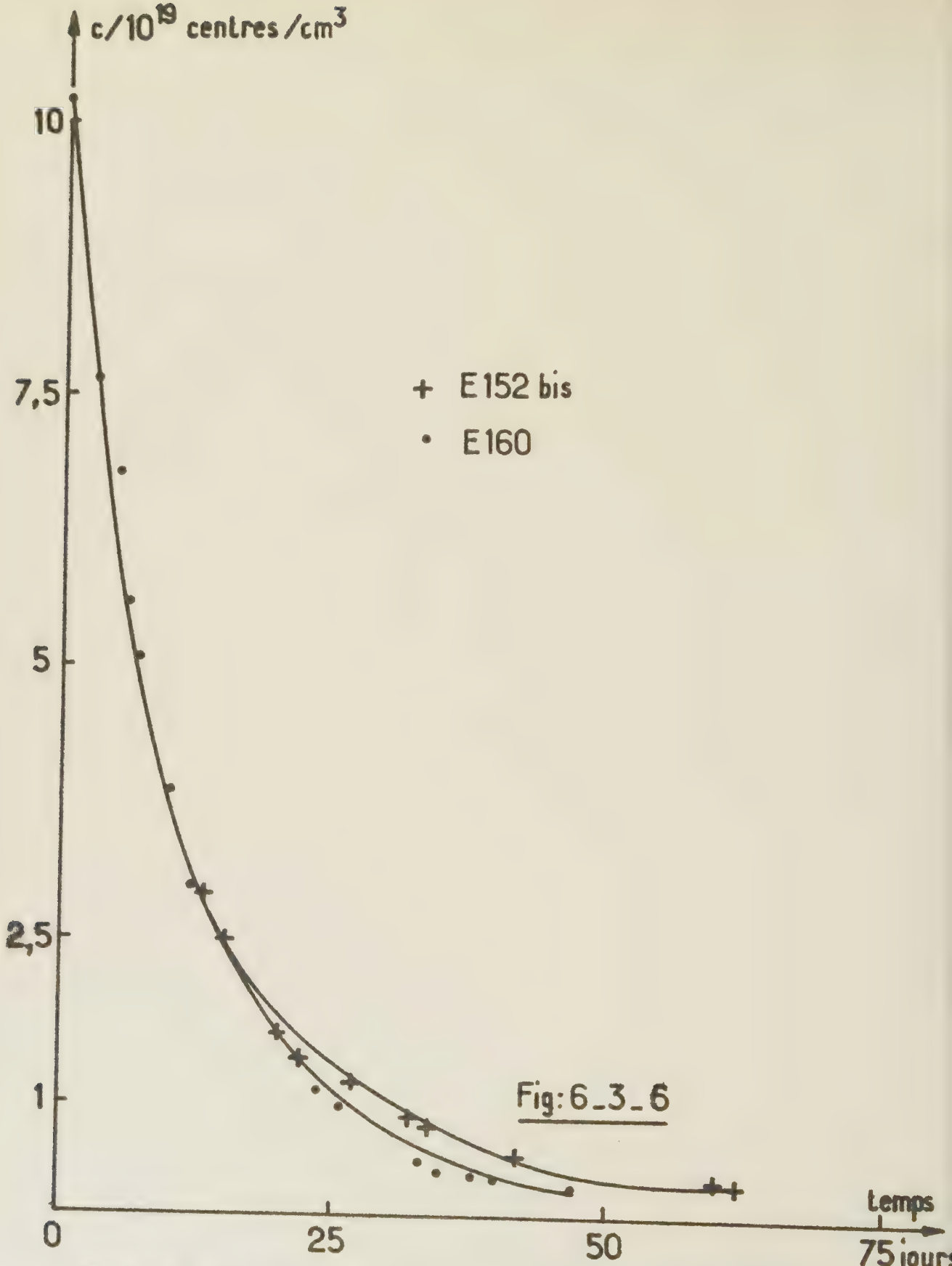


Fig: 6_3_6

Evolution de la concentration de CR/DME M/5
en fonction du temps.

6.3.5 - Evolution de la concentration en fonction du temps

La concentration réelle évaluée par une méthode optique (voir § 1.6.3) et par comparaison du spectre RPE à celui du DPPH (voir § 1.6) est portée en fonction du temps fig. 6.3.6.

Sur la fig. 6.3.6.A, on a porté la concentration en f (temps) et sur la fig. 6.3.6. b, le log de la concentration en fonction du log du temps. Les points expérimentaux correspondent à 2 échantillons différents mais ayant une concentration initiale M/5 $\begin{cases} \text{E 152} \\ \text{E 152 bis} \end{cases}$ ont été préparés en même temps, mais seul le premier a été périodiquement saturé, le 2ème restant comme témoin. E 160 et E 160 bis ont joué respectivement le même rôle que E 152 et E 152 bis mais ont été préparés plus tard. Ils correspondent à des réglages différents du spectrophotomètre de façon à couvrir 2 plages de concentrations différentes. On voit sur la fig. 6.3.6 A que les courbes de E 152 et de E 160 se recouvrent assez bien.

On voit sur la fig. 6.3.6. B que la courbe log c = f(log t) est formée de deux droites de pentes différentes : au début, pour les fortes concentrations (entre 3 et 7.10^{19} centres/cm^3), la pente = - 1,26, puis pour des concentrations plus faibles (entre 2 et 5.10^{18} centres/cm^3), la pente est sensiblement égale à - 2.

Nous avons $\log c = b - m \log t$ (3)

ou $\log c + m \log t = b \Rightarrow \log (ct^m) = b$

soit $ct^m = C^{te}$ ou

$$\boxed{c = at^{-m}} \qquad (4)$$

En prenant la dérivée logarithmique de (3)

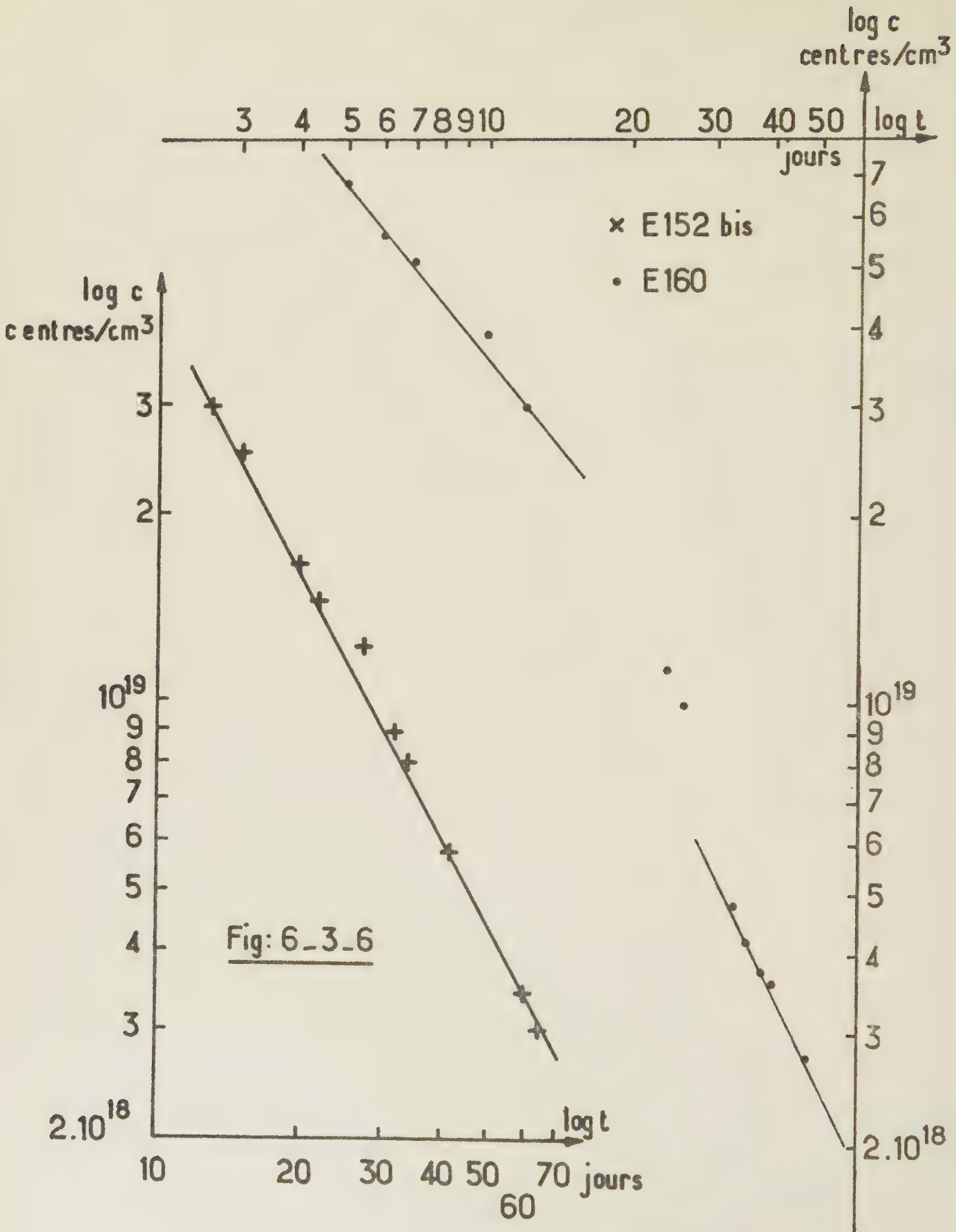
$$\frac{dc}{c} = - m \frac{dt}{dt}$$

la vitesse de la réaction de transformation du radical $v = - \frac{dc}{dt} = m \frac{c}{t}$ et en remplaçant à partir de (4)

$$v = kc^n \quad \text{où} \quad n = \frac{m^2 + 1}{m}$$

la réaction est donc d'abord d'ordre

$$n = m + \frac{1}{m} = 1{,}26 + \frac{1}{1{,}26} \neq 2$$



Evolution de la concentration de CR/DME M/5

puis au cours de la deuxième phase :

$$n = 2 + \frac{1}{2} = 2,5$$

La vitesse diminue avec le temps. On peut attribuer la première phase à la combinaison du radical (ou de ses produits de décomposition) avec l'oxygène dissous et après élimination de l'oxygène, apparaît la deuxième phase qui est la destruction normale du radical libre.

On voit que la concentration d'un échantillon déterminé, scellé sous vide mais non dégazé, diminue au cours du temps et que parallèlement son spectre RPE (voir fig. 6.3.1. A), présente tous les aspects précédemment décrits jusqu'à l'obtention de la structure hyperfine que l'on ne peut résoudre qu'en l'absence d'oxygène. La conclusion est que le radical galvinoxyl s'est combiné directement ou indirectement (d'après COPPINGER § 6.2) à l'oxygène, entraînant la disparition optique et magnétique de ce dernier et d'une partie du radical.

TABLEAU 6.3.5

Evolution de la concentration en fonction du temps de 2 échantillons de CR/DME

1er échantillon : E 152 bis			2e échantillon : E 160		
âge (jours)	concentration réelle 10^{19} centres/cm^3	M/	âge (jours)	concentration réelle 10^{19} centres/cm^3	M/
13	2,94	20,5	0 (1h)	10,2	5,9
15	2,5	24	3	7,65	7,8
20	1,65	36	5	6,80	8,8
22	1,45	41	6	5,6	10,7
27	1,22	49	7	5,1	12
32	0,89	68	10	3,90	15,5
34	0,80	75	12	3	20
42	0,575	105	24	1,14	52,5
60	0,338	175	26	0,987	68,5
62	0,30	200	33	0,48	125
			35	0,418	143
			38	0,375	160
			40	0,356	168,5
			47	0,275	218
			49	0,275	218

6.4 - SATURATION DE L'ABSORPTION DE LA RPE

6.4.1 - Solutions concentrées désoxygénées

Les solutions concentrées se saturent facilement avec le klystron X 13 délivrant 200 mW à l'entrée de la cavité. On voit sur les fig. 6.4.1 et 6.4.2 l'évolution de la saturation d'un échantillon de CR dans DME M/5 au cours du temps. Les concentrations réelles indiquées sur la figure ont été déterminées par la méthode optique.

L'ordonnée est proportionnelle au maximum v'_M de la dérivée de l'absorption. Les maxima des courbes des fig. 6.4.1 et 6.4.2 permettent de calculer $\tau_1\tau_2$ puisque, on doit y avoir $2\,\gamma_e^2\,\tau_1\tau_2\,B_2^2 = 1$ (§ 3.1.2). Dans le tableau 6.4.3, on a rassemblé les principaux résultats. δ' est la largeur entre pics dérivés et si on admet que ces raies sont lorentziennes, on peut calculer τ_2 par la formule :

$$\tau_2 = \frac{2}{\gamma_e\,\delta'\,\sqrt{3}} \quad , \quad \text{d'où } \tau_1$$

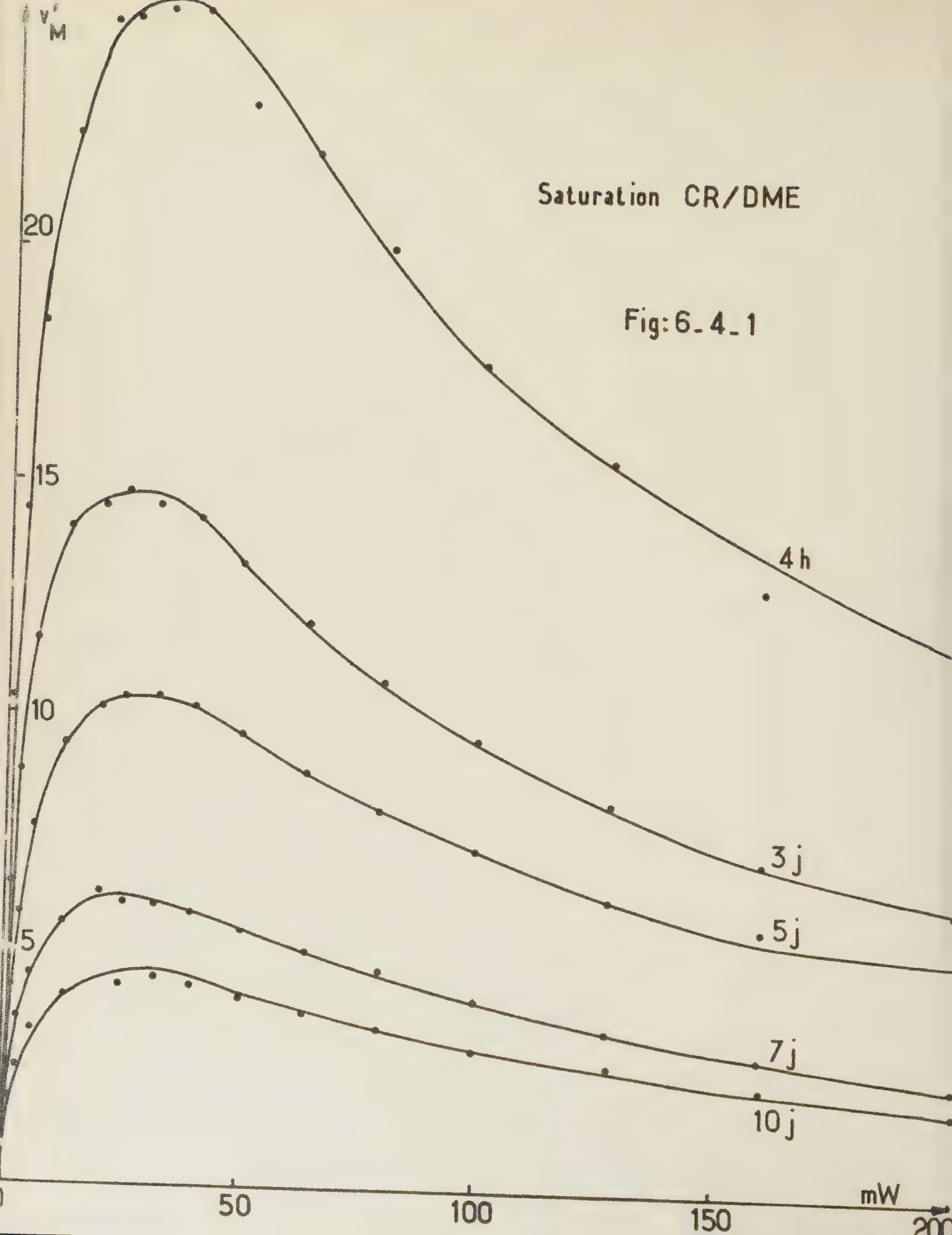
TABLEAU 6.4.3

Saturation CR/DME M/5

âge (jours)	concentration réelle		$\tau_1\tau_2$	δ'	$\tau_2 = \frac{2}{\gamma_e\,\delta'\,\sqrt{3}}$	τ_1	$\frac{\tau_1}{\tau_2}$
	10^{19} centres/cm^3	M/	10^{-13} s	G	10^{-8} s	10^{-6} s	
0 (4h)	10,2	5,9	3,7	0,67	9,8	3,8	38,8
3	7,65	7,85	5,2	0,8	8,25	6,3	76,5
5	6,80	8,8	4,2	0,9	7,35	5,7	59,2
10	3,80	15,8	3,5	1,5	4,4	8	182
15	2,5	24	2,5	2	3,34	7,55	226
20	1,45	42	1,75	4,2	1,56	11,2	718
26	0,99	68,5	0,118				

On peut aussi tirer des informations de l'élargissement de la raie de résonance au cours de la saturation. On a vu (§ 3.1.2) que, toujours dans l'hypothèse lorentzienne :

$$\delta'_s = \delta'\,\sqrt{1 + S} \quad \text{où} \quad S = \gamma_e^2\,\tau_1\tau_2\,B_2^2$$



Saturation CR/DME

Fig: 6_4_1

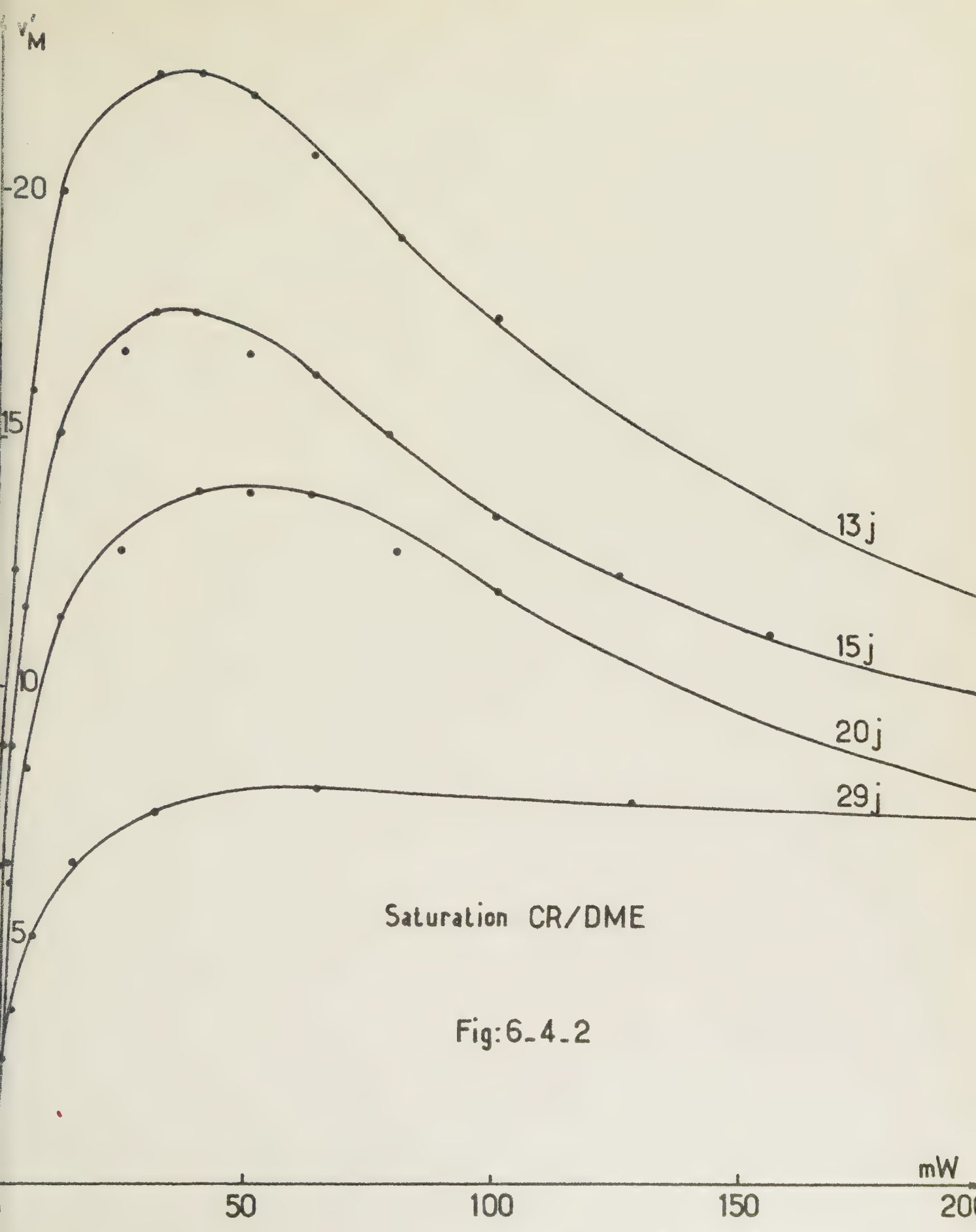


Fig: 6_4_2

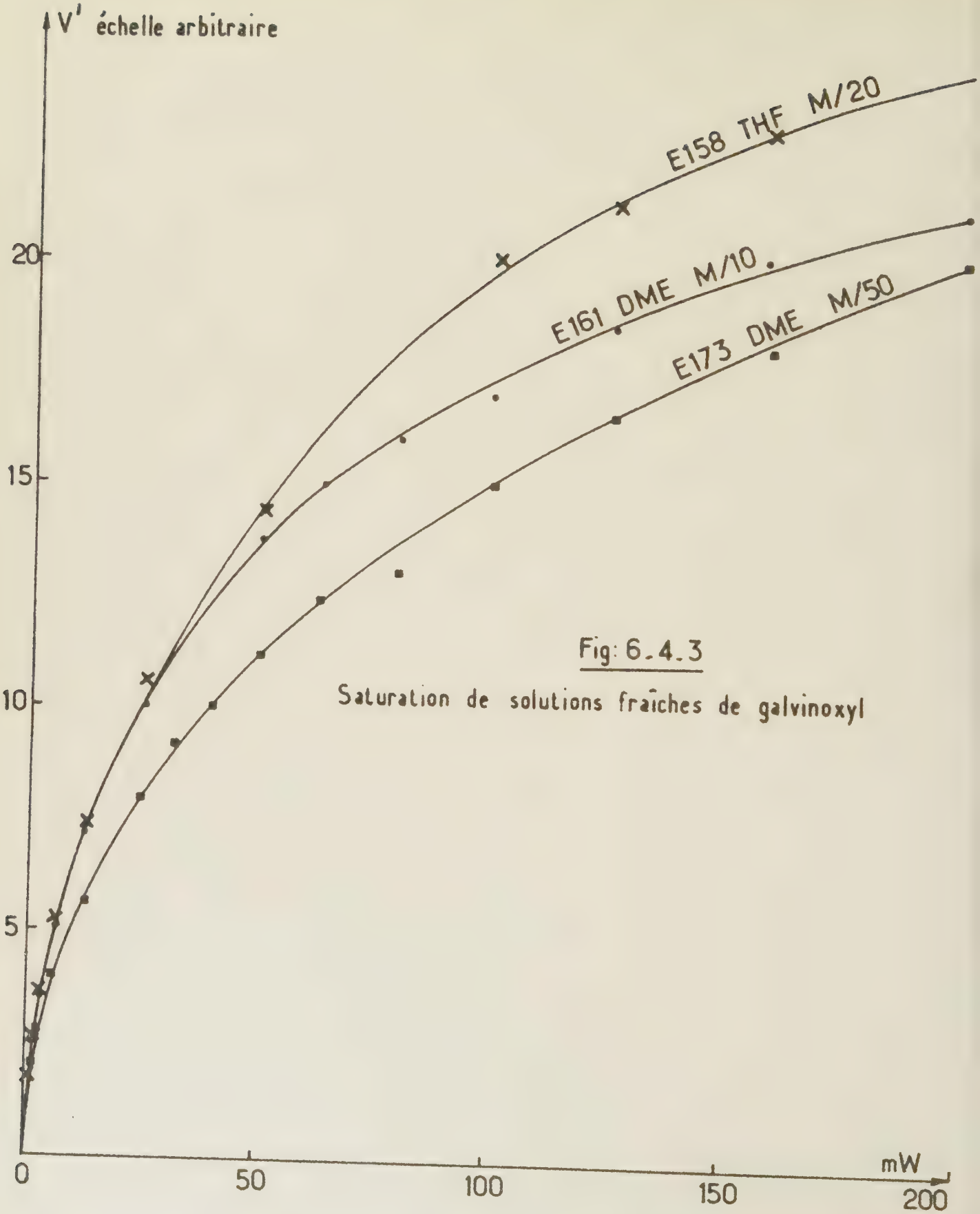


Fig: 6_4_3

Saturation de solutions fraîches de galvinoxyl

Si l'on trace $(\delta'_s/\delta')^2 = 1 + S$, on doit obtenir une droite. C'est ce qui a été fait fig. 6.4.4. La pente de cette droite est proportionnelle à $\gamma_e^2 \tau_1 \tau_2$.

Nous avons appliqué le critère d'Alquié (voir § 3.2.2), en utilisant les courbes 7.3.3, aux courbes de saturation des fig. 6.4.1 et 6.4.2 et il en résulte que la saturation de ces échantillons "équilibrés" est parfaitement homogène.

6.4.2 - Solutions concentrées en présence d'oxygène

Par contre, nous avons constaté que les solutions fraîches (donc contenant de l'oxygène) se saturaient moins bien, à concentration égale, ce qui nous a conduit à étudier le caractère d'inhomogénéité de la saturation.

Sur la fig. 6.4.3, on voit les courbes de saturation (V' en fonction de la puissance) de solutionsvenant d'être préparées. Il est impossible d'atteindre la maximum (où $2 \gamma_e^2 \tau_1 \tau_2 B_2^2 = 2 S = 1$). Ces courbes ont été tracées avec le klystron X 13 jusqu'à une puissance maximum de 200 mW, mais l'essai a été fait avec le V 23 jusqu'à 2 W avec le même résultat. Il semble donc que le paramètre d'inhomogénéité soit voisin de zéro, d'après la méthode d'Alquié (voir § 3-2), donc que la saturation est complètement inhomogène.

Ce caractère particulier qui se retrouve dans les mesures de polarisation dynamique semble dû à la présence d'oxygène, puisqu'il disparaît avec le temps. Il suffit pour s'en convaincre de comparer les courbes de saturation de solutions de concentrations égales, l'une fraîche (fig. 6.4.3) et l'autre "équilibrée" (fig. 6.4.1 et 6.4.2).

HAUSSER |33| a le premier montré que l'oxygène donnait naissance à des champs hétérogènes qui élargissaient les raies. Pour évaluer l'influence de cet effet, il faut admettre avec MULLER-WARMUTH |50| que les molécules d'oxygène s'attardent davantage à proximité des ions paramagnétiques que si elles suivaient le mouvement brownien.

Le déplacement du maximum des courbes $V' = f(P)$ pour les solutions fraîches, entraîne une diminution du produit $\tau_1 \tau_2$. Or, la largeur des raies des solutions concentrées n'étant pas affectée de façon sensible, il s'ensuit que c'est essentiellement τ_1 qui diminue. Cette variation de τ_1 s'explique par la présence de l'oxygène paramagnétique,dont la relaxation des spins électroniques avec le réseau induit des transitions rapides des spins électroniques du radical, raccourcissant ainsi la relaxation de celui-ci avec le

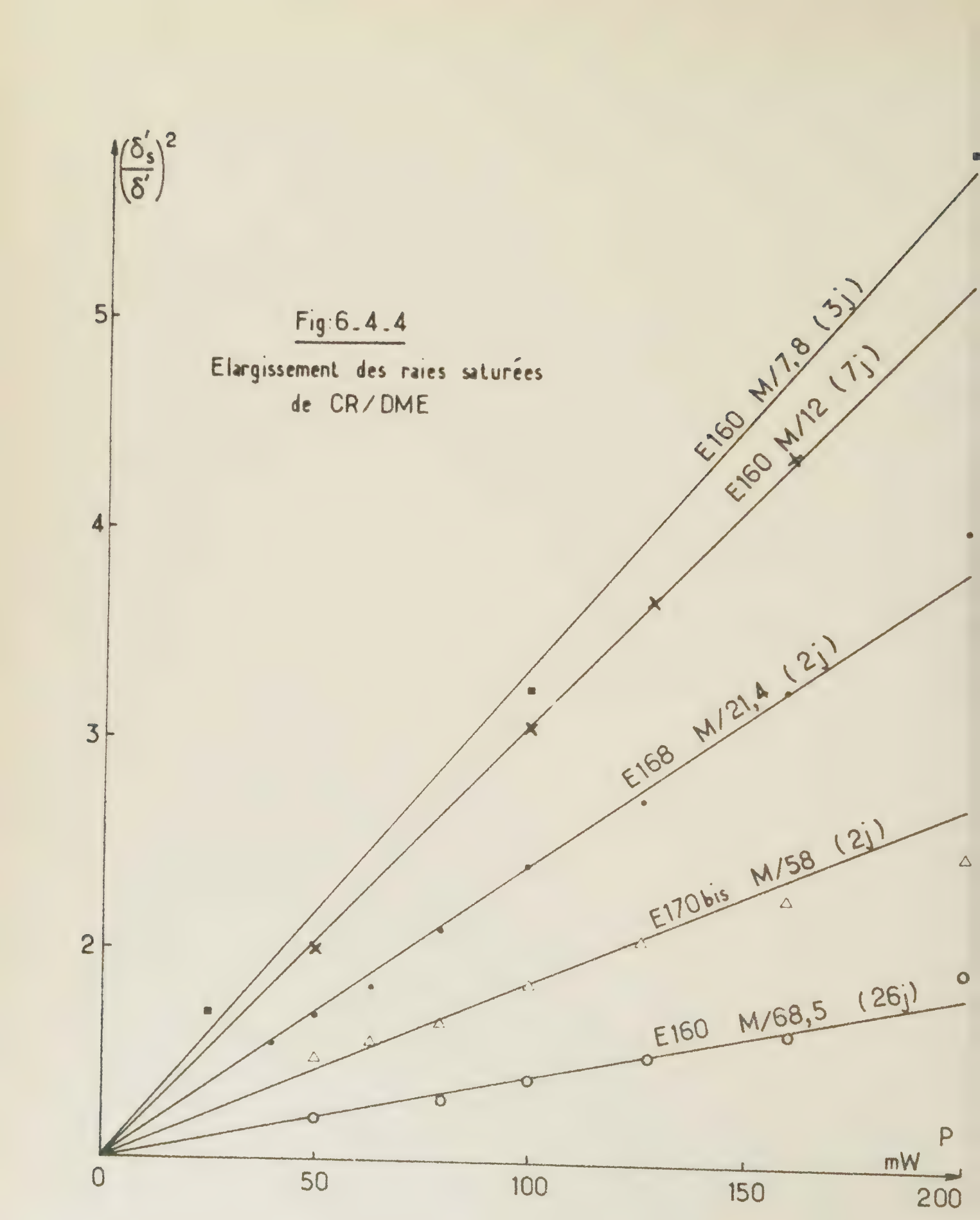
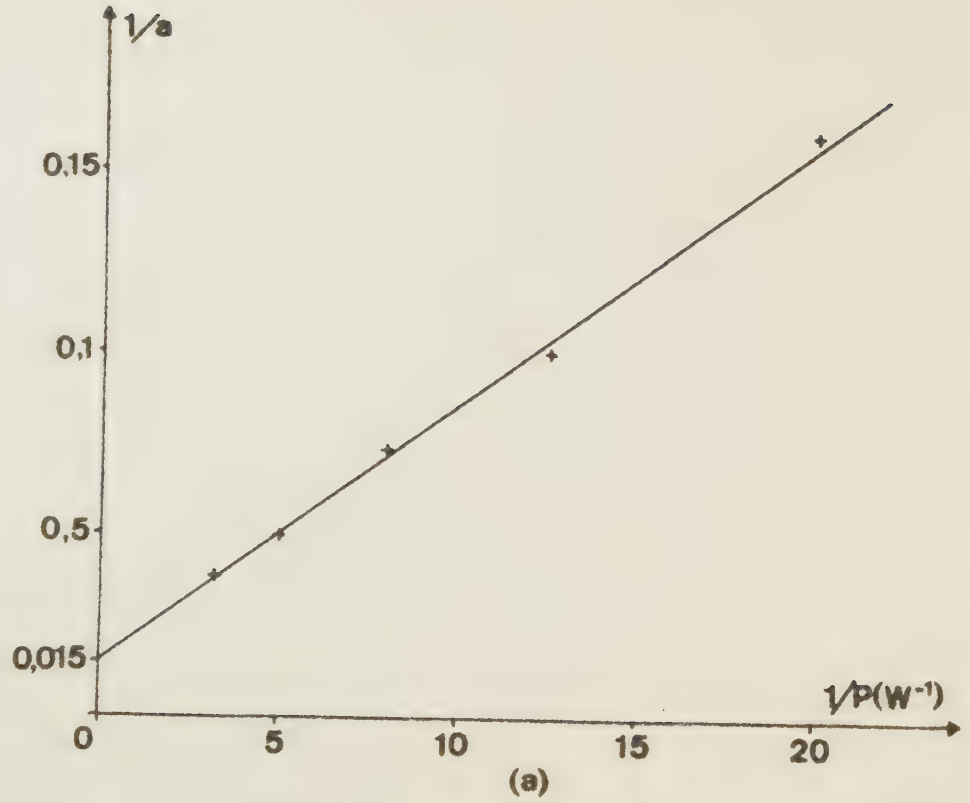


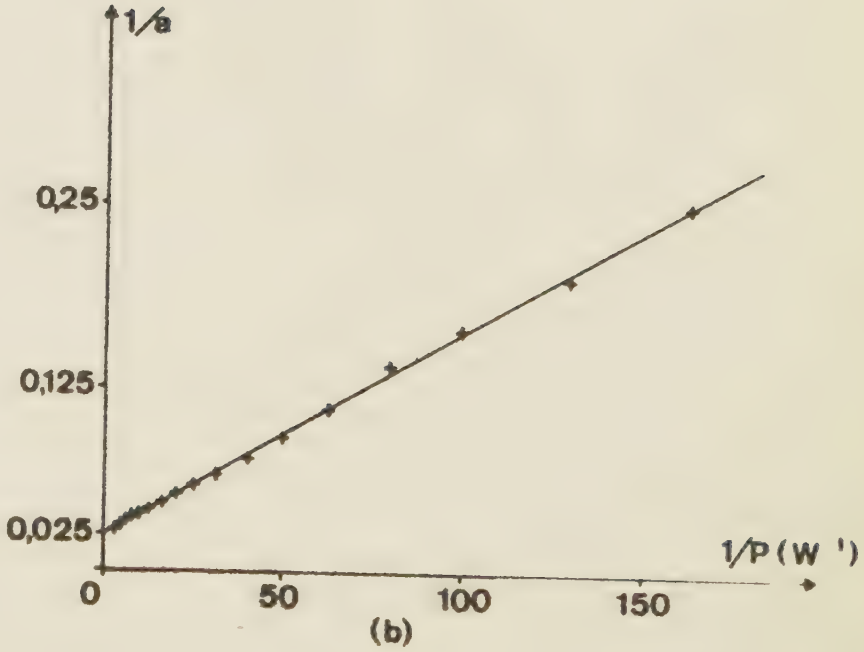
Fig 6.4.4

Elargissement des raies saturées de CR/DME

réseau. Qualitativement cela explique l'impossibilité d'obtenir la saturation des niveaux électroniques du radical, du fait de cette "fuite" vers le réseau.

L'examen du tableau 6.4.3 montre qu'en prenant de l'âge, les solutions de CR/DME voient leur temps τ_1 augmenter, cependant que τ_2 diminue par suite de l'élargissement des raies, dû à la diminution de la concentration et qu'ainsi le rapport $\frac{\tau_1}{\tau_2}$ passe d'environ 40 (pour une solution fraîche de concentration environ M/6) à environ 700, au bout de 20 jours, la concentration étant devenue M/42. Cette augmentation de τ_1 est en accord avec l'élimination de l'oxygène dissous.





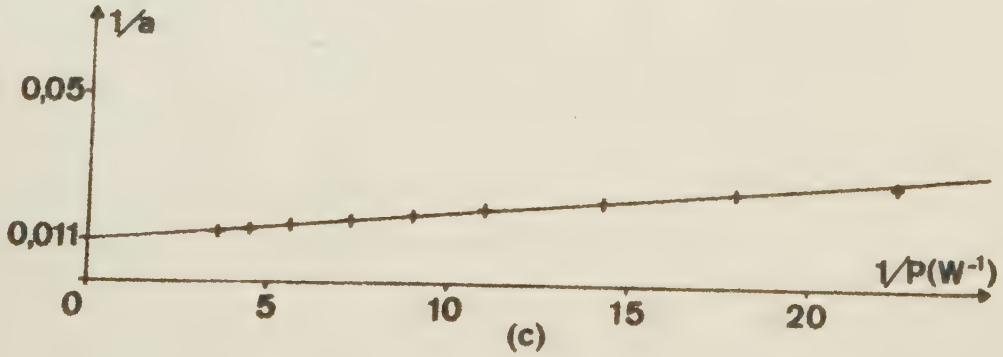


Fig. 6-5-1

a^{-1} en fonction de P^{-1} pour différentes concentrations de galvinoxyl dans le DME.

a) M/10 b) M/20 c) M/5

Solutions fraiches.

6.5 - EFFET OVERHAUSER INVERSE DES SOLUTIONS DE GALVINOXYL DANS LE DME

Nous avons mesuré le facteur d'augmentation de la polarisation dynamique sur différentes solutions de galvinoxyl dans le DME. Nous avons porté 1/a en fonction de 1/P pour vérifier la formule (voir § 4.5) :

$$\frac{1}{a} = \frac{1}{a_\infty}\left(1 + \frac{k}{P}\right) \qquad \text{avec} \qquad a_\infty = -\,660\ \xi\ f$$

fig. 6.5.1 pour des solutions fraîches

fig. 6.5.2 pour des solutions équilibrées obtenues par vieillissement naturel en partant d'une concentration initiale de M/5 (proche de la saturation)

fig. 6.5.3 pour des solutions équilibrées, en partant de concentrations initiales de M/20 et M/40.

L'extrapolation à puissance infinie (s = 1) nous donne une valeur a_∞ pour chaque échantillon.

Nous portons ensuite $\frac{1}{a_\infty}$ en fonction de $\frac{1}{c}$ conformément à la formule (voir § 4.7) :

$$\frac{1}{a_\infty} = \frac{1}{-\,660\ \xi}\left(1 + \frac{1}{kc\ T_1^o}\right)$$

Les valeurs de a_∞ sont réunies sur la fig. 6.5.4 pour les trois types d'échantillons précédemment envisagés :

a) solutions fraîches

b) solutions équilibrées de concentration initiale M/5

c) solutions équilibrées de concentration initiale M/20 et M/40

On constate que l'extrapolation à concentration infinie (f = 1) conduit à une valeur de $\left(\frac{1}{a_\infty}\right)_{\text{limite}}$ comprise entre 0,06 et 0,08.

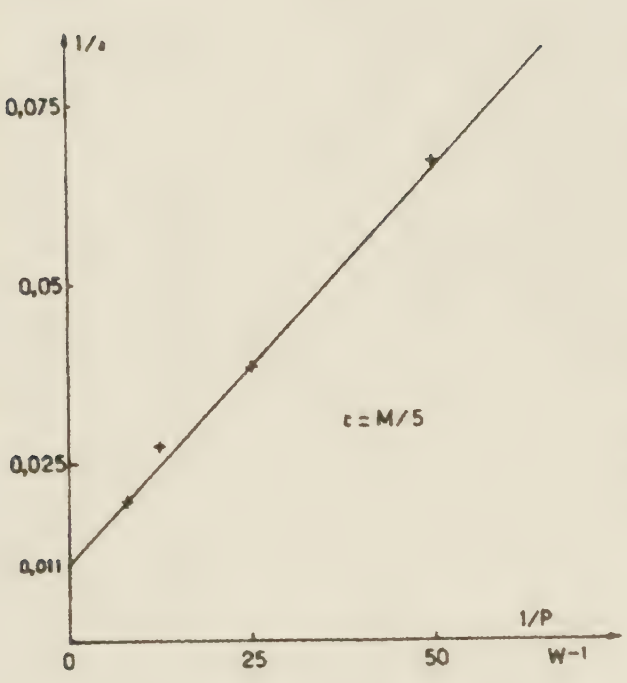
L'élimination de l'oxygène est d'autant plus rapide que la concentration initiale est plus importante.

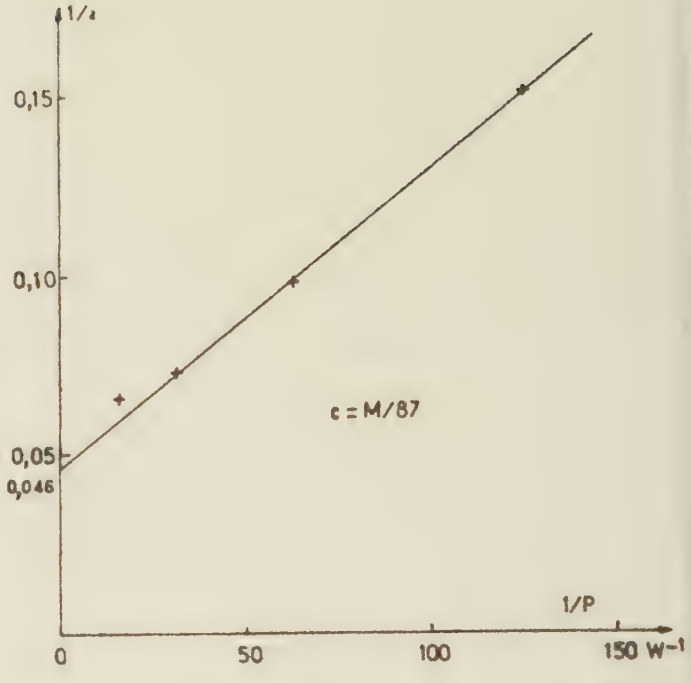
Cette valeur de $\left(\frac{1}{a_\infty}\right)_{\text{limite}} = -(0,07 \pm 0,01)$ donne :

$$(a_\infty)_{\text{limite}} = -(145 \pm 22)$$

Comme $(a_\infty)_{\text{limite}} = -\,660\ \xi$, on obtient un paramètre de couplage :

$$\xi = 0,22 \pm 0,03$$





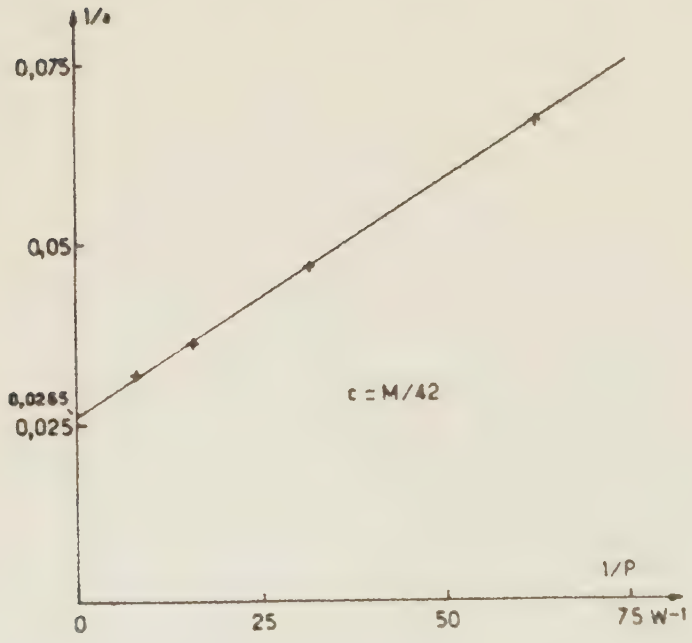
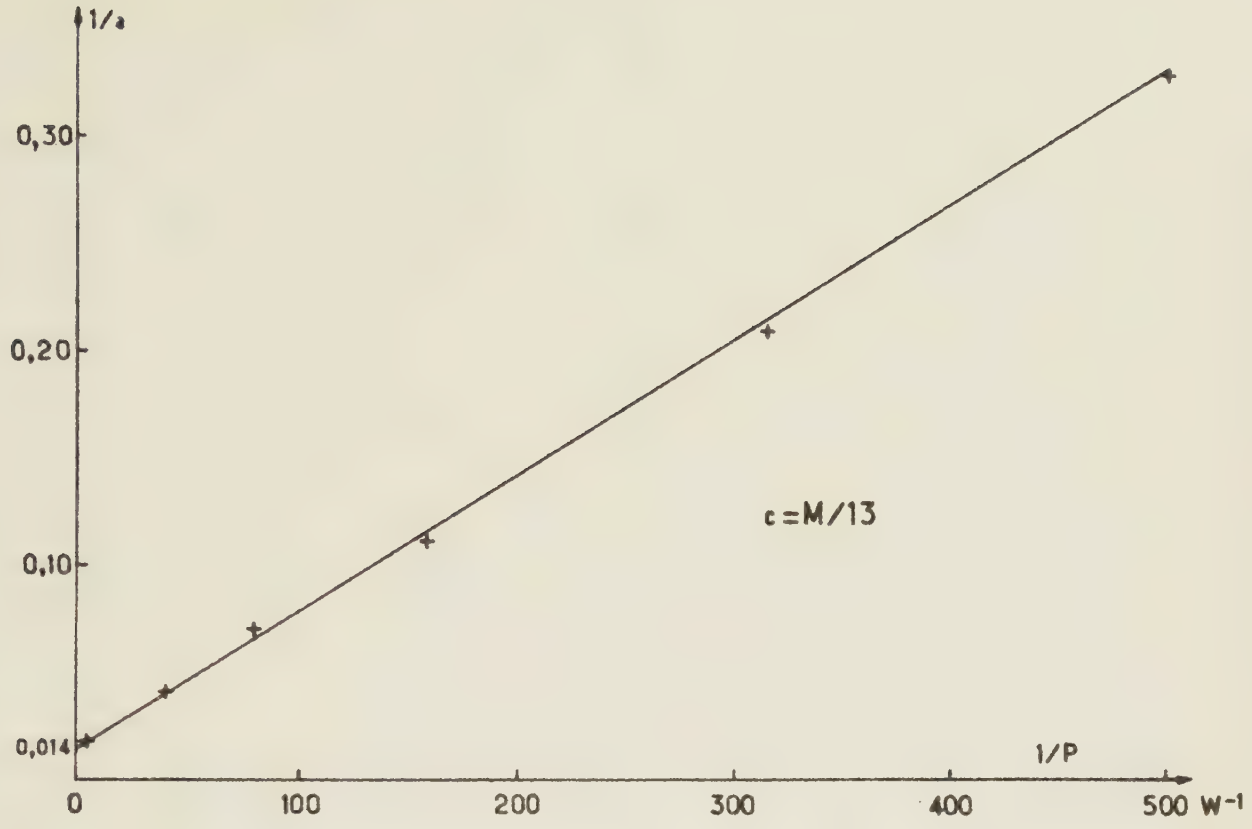


Fig: 6. 5. 2A

1/a en fonction de 1/P pour
E 152 CR/DME (initialement M/5)



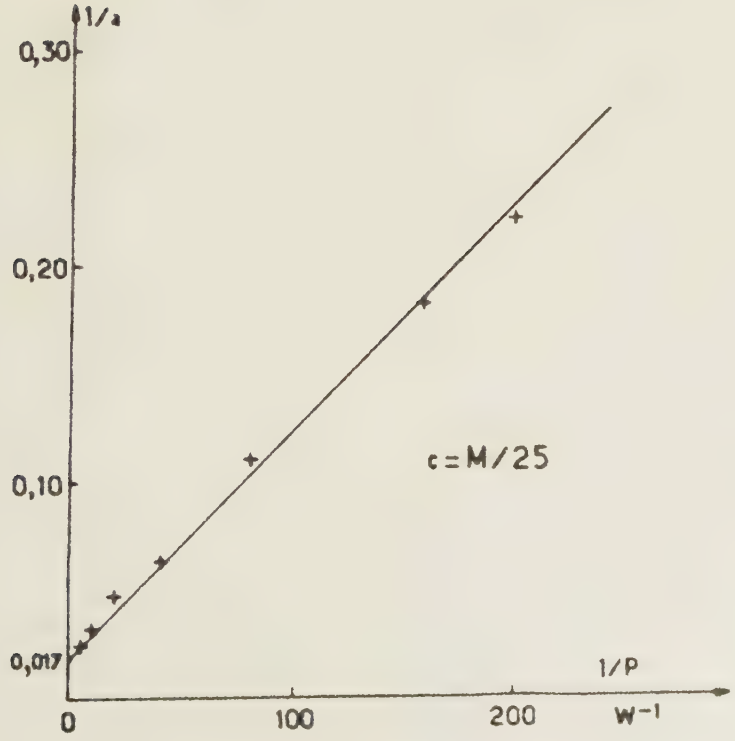
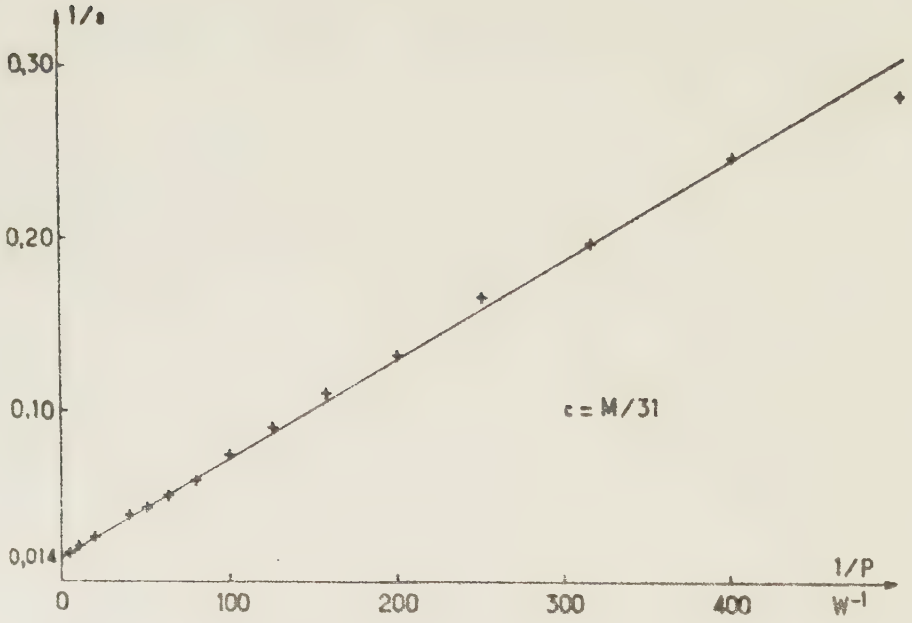
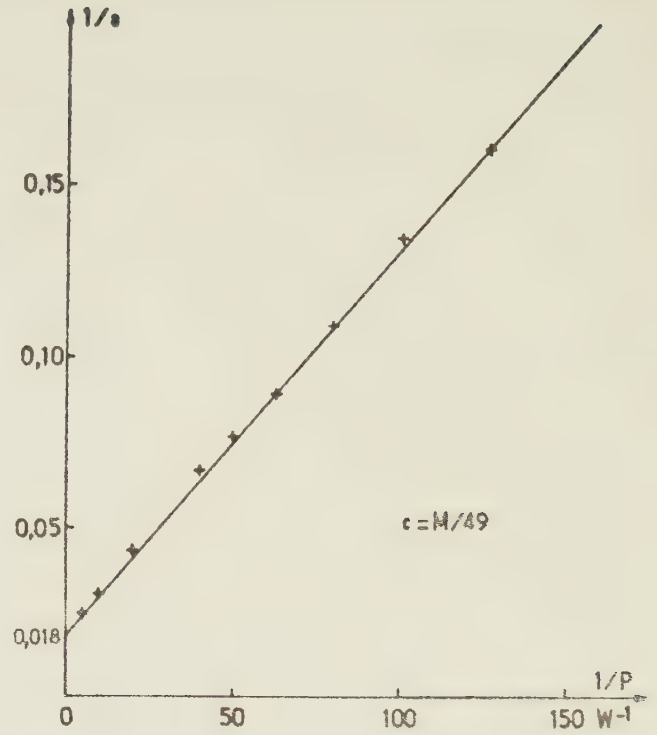


Fig: 6_5_2B

1/a en fonction de 1/P pour
E 160 CR/DME (initialement M/5)





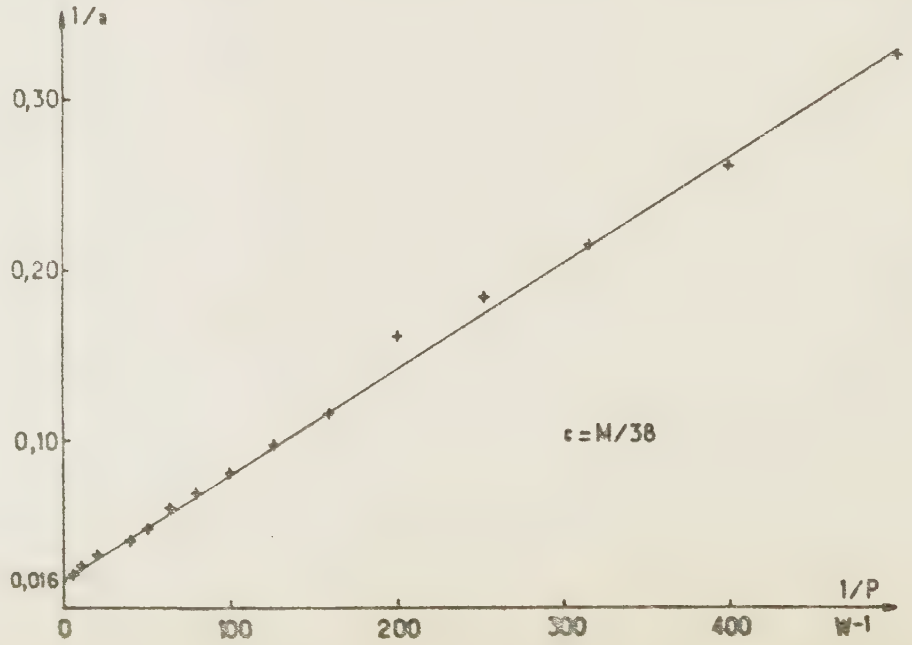
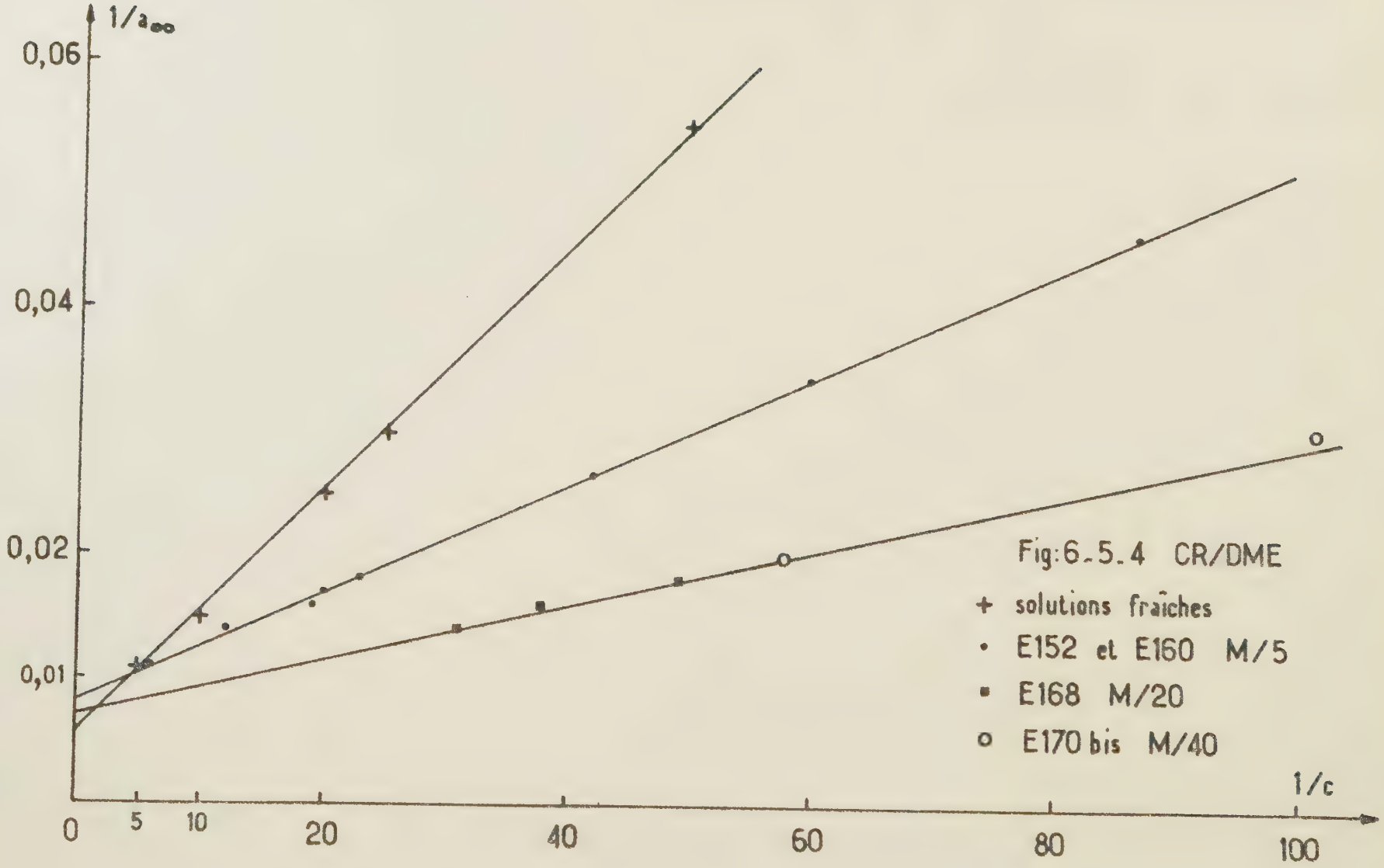


Fig: 6_5_3

1/a en fonction de 1/P pour
E 168 CR/DME (initialement M/20)


1/a∞
0,06
0,04
0,02
0,01
0
5
10
20
40
60
80
100
1/c
Fig:6_5_4 CR/DME
+ solutions fraîches
• E152 et E160 M/5
▪ E168 M/20
o E170 bis M/40

Le paramètre de couplage est fonction du temps de corrélation et nous avons trouvé (voir § 4.4.2 Eq. 12, p. 70) :

$$\xi = \frac{5}{10 + 3\,\omega_e^2\,\tau_c^2}$$

cette formule donne $\tau_c = (3{,}3 \pm 0{,}3).10^{-11}$ s, valeur en assez bon accord avec celle indiquée par KRAMER et COLL [44], qui est de $\tau_c = 3{,}7 \cdot 10^{-11}$ s pour le DME.

TABLEAU 6.5.4

Valeurs extrapolées de a_∞ de solutions "équilibrées" de CR/DME

âge (jours)	concentration réelle 10^{19} centres/cm^3		$\frac{1}{a_\infty}$	a_∞	âge (jours)	concentration réelle 10^{18} centres/cm^3		$\frac{1}{a_\infty}$	a_∞
CR/DME M/5 : E 152					CR/DME M/20 : E 168				
0 (1h)	10	M/6	0,011	90	2	28	M/21,5	0,012	83,5
13	3,1	M/19	0,016	62,5	5	19,3	M/31	0,014	71,5
20	1,43	M/42	0,0265	38	7	16	M/38	0,016	62,5
27	1	M/60	0,034	29,4	9	12,25	M/49	0,018	55,5
32	0,685	M/87	0,046	21,8					
CR/DME M/5 : E 160					CR/DME M/40 : E 170 bis				
7	5	M/12	0,014	71,5	2	10,4	M/58	0,020	50
12	3	M/20	0,017	59	7	5,8	M/104	0,030	33
					9	5	M/120	0,034	29,4

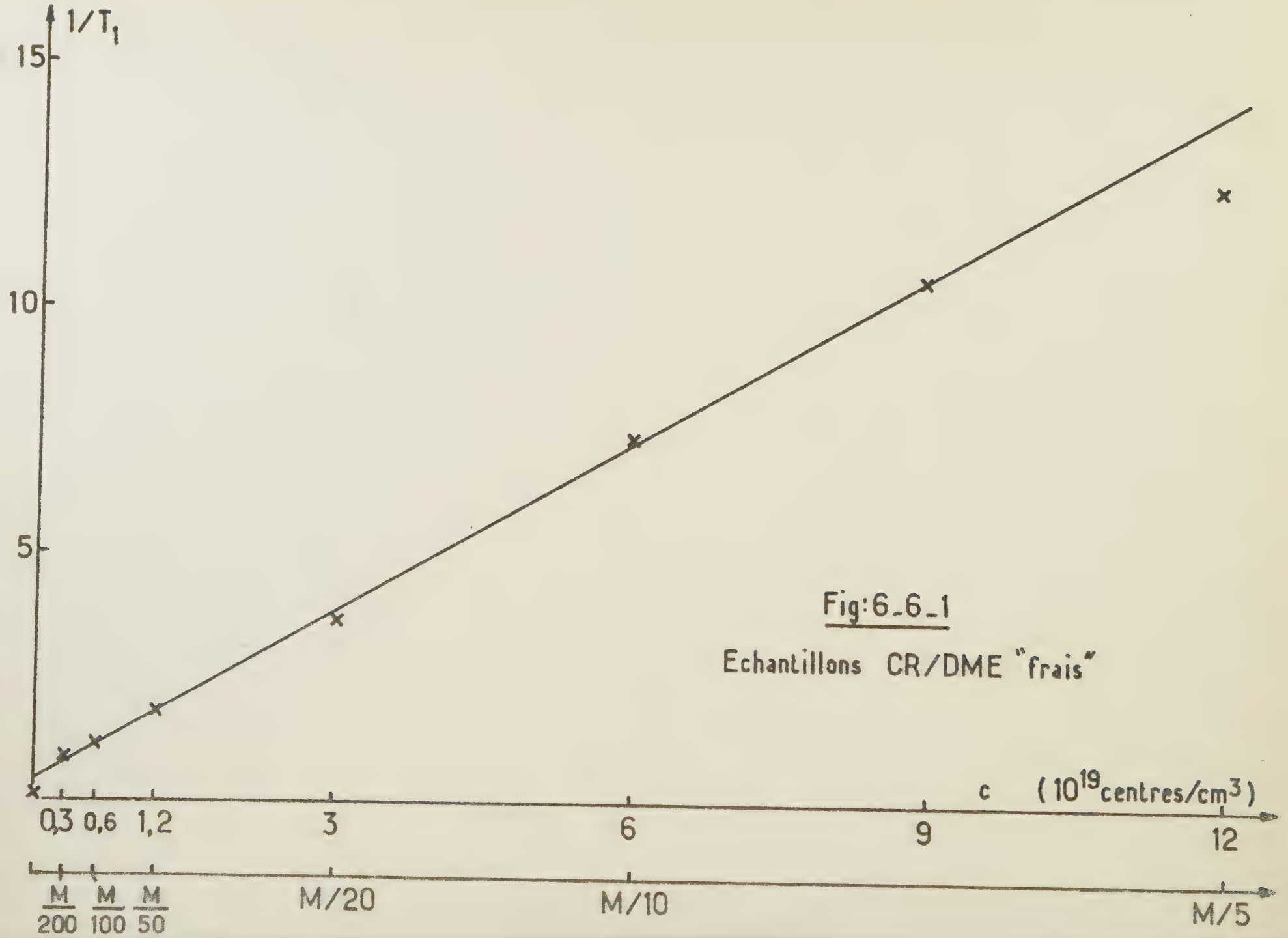


Fig:6_6_1

Echantillons CR/DME "frais"

6.6 - MESURE DE T_1

6.6.1 - Nécessité de mesurer T_1

Pour vérifier si les droites de la fig. 6.5.4 sont conformes à la théorie du Chap. IV et en particulier si la valeur de a_∞ a bien la valeur :

$a_\infty = \xi\, f\, \frac{\gamma_e}{\gamma_p}$ (voir § 4.7), donc que le facteur de fuite expérimental (d'après la PDN) :

$$f' = \frac{a_\infty}{(a_\infty)_{\text{limite}}} \qquad \text{(formule 4.7.4)}$$

est le même que le facteur de fuite déterminé à partir des mesures de T_1 , à savoir :

$$f = 1 - \frac{T_1}{T_1^o} \quad \text{(voir note)} \qquad \text{(formule 4.7.1)}$$

nous devions effectuer des mesures du temps de relaxation spin-réseau nucléaire T_1 pour nos différents échantillons, à différentes concentrations.

6.6.2 - Mesures effectuées

Ces mesures ont pu être menées à bien, grâce à l'obligeance de Monsieur le Professeur UEBERSFELD, qui a mis à notre disposition le spectromètre Brücker à "échos de spin" de 15 MHz, de l'Ecole Supérieure de Physique et Chimie de Paris et avec la collaboration amicale de M. LEBLOND. Les résultats sont rassemblés sur les fig. 6.1.1 pour les échantillons frais et fig. 6.6.2 pour les échantillons "équilibrés".

a) en ce qui concerne les échantillons frais, les points expérimentaux vérifient la formule (voir § 4.7) établie par Bloembergen, Purcell et Pound [15] pour les solutions d'ions paramagnétiques :

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_o''} + kc \qquad (1)$$

En fait, les échantillons étant frais et en contact avec l'air, l'ordonnée à l'origine donne le $T_o'' \simeq 3$ s du solvant non dégazé. La valeur

---

(Note) - dans ce paragraphe et le suivant, nous remplacerons T_1^o par T_o pour alléger l'écriture

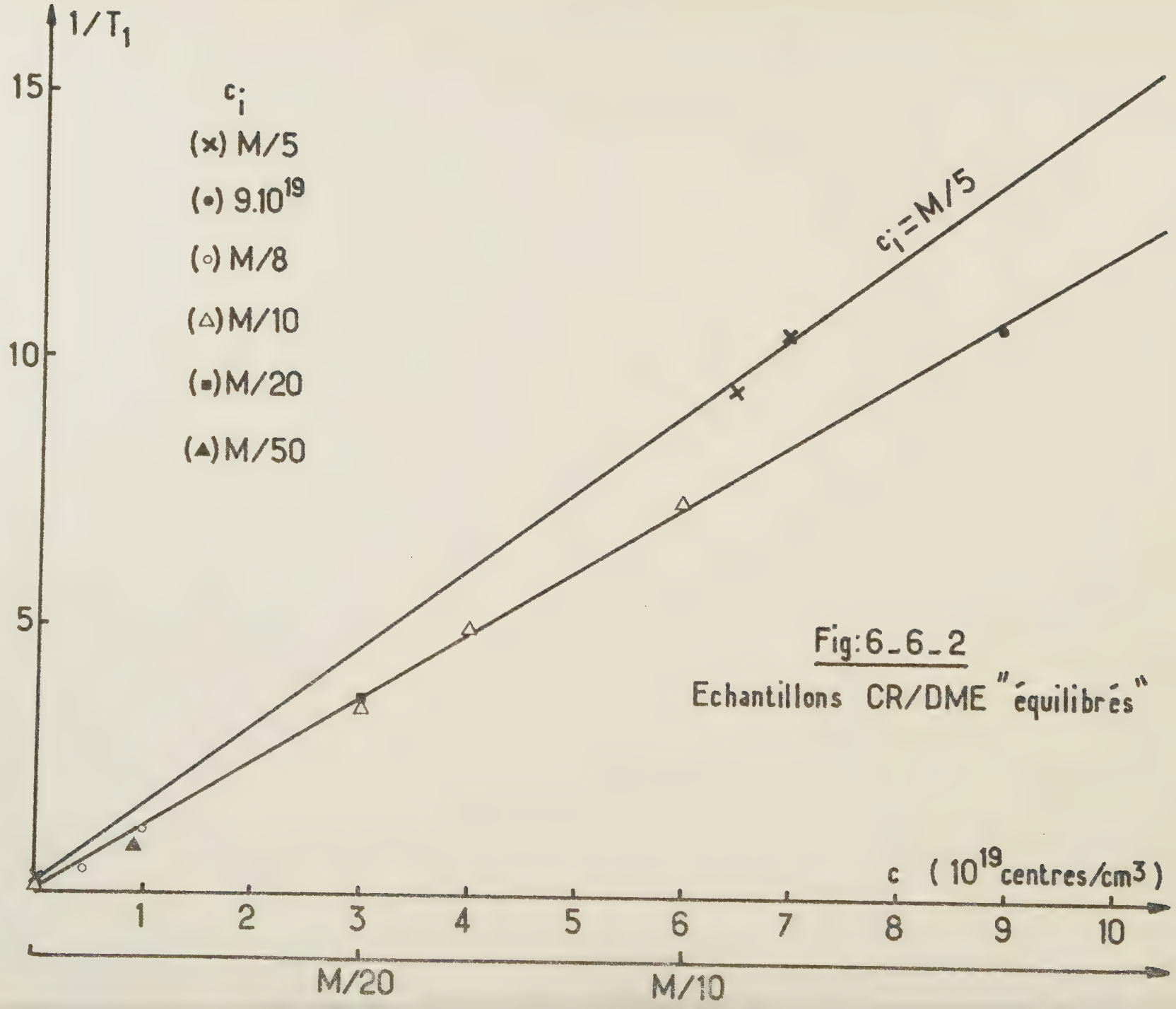


Fig:6_6_2

Echantillons CR/DME "équilibrés"

correspondant au solvant distillé par nos soins est :

$$T_o = 8,1 \text{ s}$$

b) pour les échantillons équilibrés, nous avons 2 droites, l'une relative à un échantillon de concentration initiale M/5 (12.10^{19} centres/cm^3) l'autre à de nombreux échantillons de concentrations initiales (c_i) allant de 9.10^{19} centres/cm^3 à $1,2.10^{19}$ centres/cm^3 (M/50). Ces droites ont pour équation :

$$\frac{1}{T_1} = kc + \frac{1}{T'_o} \qquad (2)$$

L'ordonnée à l'origine étant sensiblement la valeur du solvant pur, ce qui montre que dans ces échantillons l'oxygène a été neutralisé par combinaison avec les produits de décomposition du radical libre.

c) En fait si on mesure précisément le T_1 d'échantillons vieillis, dont l'activité radicalaire a disparu (plus de signaux RPE) ayant eu des concentrations initiales différentes, on trouve des T'_o légèrement inférieurs au T_o du solvant pur distillé.

concentration initiale :	M/5	M/40	M/100	solvant distillé
$T'_{o(s)}$	5,2	7,5	7,9	8,1

La figure 6.6.3 montre que T'_o est une fonction linéaire de la concentration initiale.

$$\frac{1}{T'_o} = \frac{1}{T_o} + \beta c_i \qquad (3)$$

L'ordonnée à l'origine étant $1/T_o$, cela montre que le solvant distillé est privé d'oxygène. Les valeurs numériques de la fig. 6.6.3 conduisent à :

$$\frac{1}{T'_o} = 0,123 + 5,75.10^{-22} c_i \qquad (4)$$

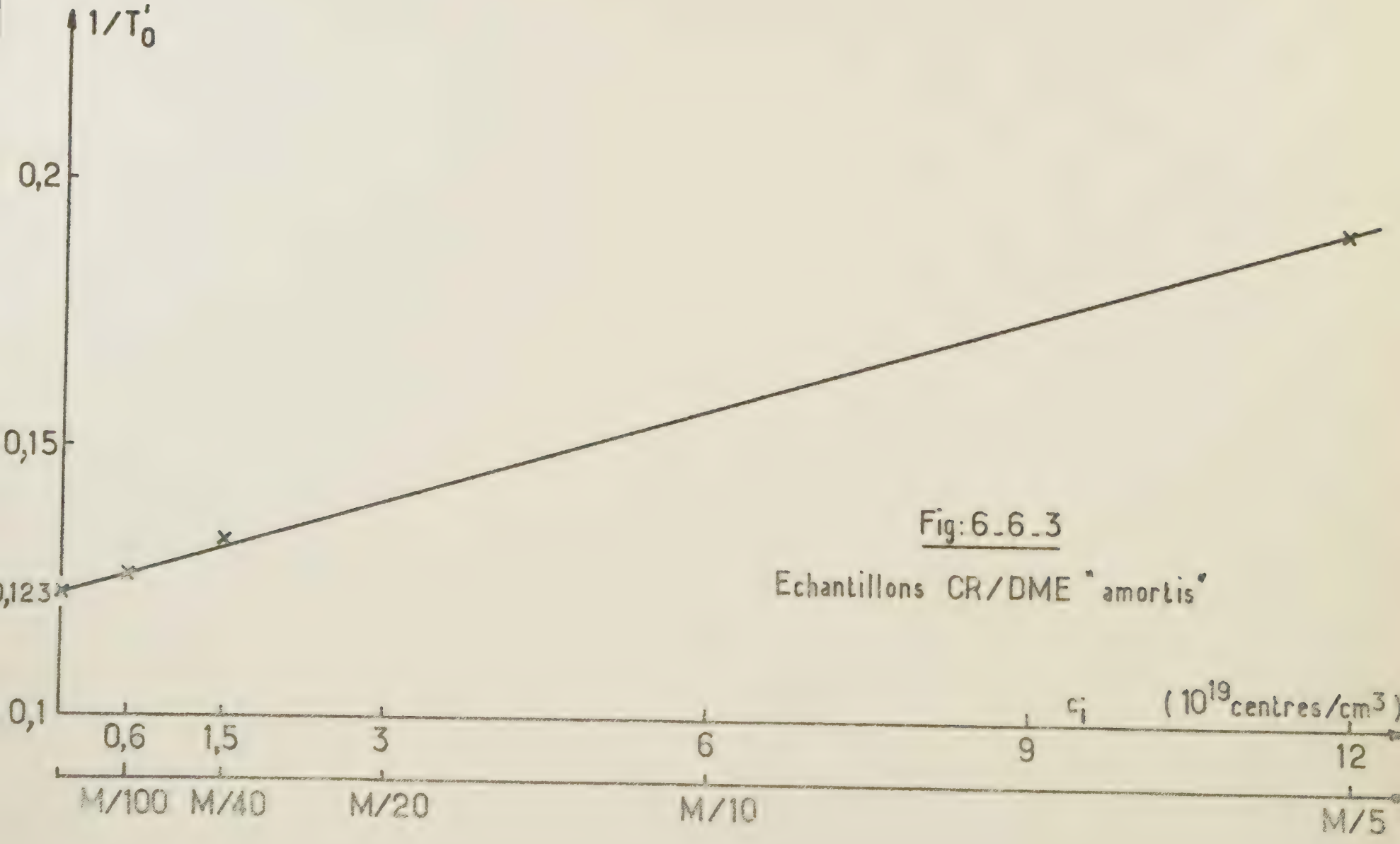


Fig: 6_6_3

Echantillons CR/DME "amortis"

6.7 - INTERPRETATION DES COURBES $1/a_\infty = f(\frac{1}{c})$

6.7.1 - Nécessité de modifier la formule classique

A partir de ces remarques sur T_1, nous allons interpréter la pente de la droite $a_\infty^{-1} = f(c^{-1})$.

D'abord, il est évident que le facteur de fuite obtenu par PDN : $f' = \frac{a_\infty}{(a_\infty)_1}$ est beaucoup plus petit que celui déduit de $f = 1 - \frac{T_1}{T_o}$. Par exemple pour $c = \frac{M}{100}$, $f' = 0,254$ alors que $f = 0,9$.

6.7.2 - Nos hypothèses

Nous avons donc fait les deux hypothèses fondamentales suivantes :

1°) Le temps de relaxation nucléaire des protons du solvant (T_1) résulte de 3 processus de relaxation, à savoir :

(1) relaxation par les radicaux libres

(2) relaxation par l'oxygène

(3) relaxation directe avec le réseau

Seuls les processus (1) et (3) sont envisagés habituellement dans les solutions dégazées. Il est incontestable que l'oxygène paramagnétique constitue une voie de relaxation pour les spins nucléaires puisque le T_1 du solvant non dégazé est plus court (cf. ABRAGAM |6| p. 324). Nous écrirons donc :

$$\boxed{\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T'_1} + \frac{1}{T''_1} + \frac{1}{T'_o}} \qquad (1)$$

où $\frac{1}{T'_1} = kc$ (2) représente le processus 1

$\frac{1}{T''_1} = \alpha c$ (3) représente le processus 2

$\frac{1}{T'_o} = \frac{1}{T_o} + \beta c_i$ (4) représente le processus 3

T_o étant le temps de relaxation du solvant pur

T'_o celui du solvant + produits de décomposition du radical

L'Equation (2) résulte de la formule de Bloembergen, Purcell et Pound.

L'Equation (3) exprime que la concentration en oxygène libre dépend de la concentration instantanée du radical. En effet, le solvant étant distillé, est pratiquement privé d'oxygène, comme le montre notre mesure de $T_o = 8,1$ s

(la valeur donnée par SALVI [60 a] pour le DME dégazé est $T_o = 7$ s), il est logique d'admettre que l'oxygène introduit dans l'échantillon provient du radical, en quantité proportionnelle à celui-ci.

A mesure que le radical se décompose, ses produits de décomposition se combinant avec l'oxygène, la quantité d'oxygène présent à un instant donné est toujours proportionnelle à la concentration du radical intact, dont la valeur est connue par la méthode optique.

L'Equation (4) résulte de nos mesures portées sur la fig. 6.6.3.

2°) Le "facteur de fuite" envisagé en PDN doit s'écrire :

$$f = 1 - \frac{\frac{1}{T'_o} + \frac{1}{T''_1}}{\frac{1}{T_1}} \qquad (5)$$

par analogie avec $f = 1 - \frac{T_1}{T_o} = 1 - \frac{\frac{1}{T_o}}{\frac{1}{T_1}}$

le terme exprimant la fuite ($\frac{1}{T_o}$) devant être remplacé par ($\frac{1}{T'_o} + \frac{1}{T''_1}$) ; en effet, seule la relaxation par l'intermédiaire du radical libre (terme $\frac{1}{T'_1}$) est efficace du point de vue de la PDN.

Ceci étant posé, remarquons que de même que l'influence du processus (3) est négligeable à concentration élevée en centres paramagnétiques, il en sera de même du processus (2). Par contre ces 2 processus seront importants à faible concentration.

6.7.3 - Interprétation quantitative

L'interprétation quantitative doit distinguer les 3 cas expérimentaux :

- les solutions équilibrées en général
- la solution équilibrée de concentration initiale M/5
- les solutions fraîches

1°) Solutions équilibrées

a) cas général

La grande majorité des échantillons, de concentration initiale différente (à l'exception de M/5, voisin de la saturation en galvinoxyl) suivent la même loi. Tous les points expérimentaux se rassemblent sur la droite inférieure de la fig. 6.6.2. Cette droite coïncide pratiquement (sauf vers l'origine) avec celle de la fig. 6.6.1, relative aux échantillons frais, ce qui montre qu'à concentration élevée, l'influence de l'oxygène n'est pas apparent sur T_1, mais en réalité, il s'agit là d'une apparence trompeuse, l'oxygène partageant avec le radical libre la relaxation des spins nucléaires.

La formule (1), compte-tenu de (2), (3) et (4), devient :

$$\frac{1}{T_1} = (\alpha + k)\, c + \frac{1}{T'_o} \qquad (5)$$

qui, compte-tenu des résultats expérimentaux s'écrit :

$$\frac{1}{T_1} = 12.10^{-20}\, c + 0{,}123 + 5{,}75.10^{-22}\, c_i \qquad (6)$$

le dernier terme étant petit, on obtient pratiquement une seule droite quelque soit c_i.

b) Cas de l'échantillon de concentration initiale c_i = M/5

Les expériences de PDN et les mesures de T_1 donnent une loi d'évolution avec la concentration, différente du cas général. En appliquant la théorie précédente, l'équation obtenue, qui tient compte des valeurs expérimentales, s'écrit :

$$\frac{1}{T_1} = 15.10^{-20}\, c + 0{,}192 \qquad (7)$$

2°) Solutions fraîches

L'action relative de l'oxygène est manifestement plus importante, ce qui apparaît dans les coefficients de la formule (5) qui devient, compte-tenu des résultats expérimentaux :

$$\frac{1}{T_1} = 11{,}4.10^{-20}\, c + 0{,}4 \qquad (8)$$

D'autre part, les mesures de PDN permettent de déterminer le facteur f ; or, on a toujours, d'après la définition de f :

$$f = 1 - \frac{\frac{1}{T'_0} + \frac{1}{T''_1}}{\frac{1}{T_1}} = \frac{\frac{1}{T'_1}}{\frac{1}{T_1}} = kc\ T_1$$

puisque $\frac{1}{T'_1} = kc$

Ainsi on atteint le facteur k et par comparaison avec les résultats des mesures de T_1 qui donnent la valeur globale $(\alpha + k)$, on en déduit α.

On trouve que l'importance relative du processus de relaxation par l'oxygène, comparé au processus par les radicaux libres, que l'on peut exprimer numériquement par le rapport α/k, passe de 0,37 pour les solutions équilibrées, à 0,68 pour les solutions fraîches.

CONCLUSION

En résumé, nous avons réalisé un spectromètre hertzien de double résonance, comprenant un spectromètre électronique (bande X) à détection synchrone à 100 kHz et un spectromètre nucléaire (à 15 MHz) à détection synchrone à 80 Hz, totalement autonomes, grâce à une double modulation et une double détection synchrone, ce qui nous a permis d'effectuer des mesures absolues du facteur g, par double enregistrement simultané de la RPE et de la RMN sur le même échantillon, avec une précision absolue de 8.10^{-5}.

Nous avons utilisé ce spectromètre pour l'étude de la saturation électronique et de l'effet Overhauser sur différentes solutions paramagnétiques.

Dans le cas des solutions du radical libre galvinoxyl, nous avons effectué une étude de l'influence de l'oxygène dissous sur la durée de vie du radical, sur le comportement de la saturation électronique et sur le facteur de polarisation dynamique. Tout d'abord une étude cinétique de l'évolution de la concentration en radical libre, concentration mesurée en utilisant l'absorption dans le visible et l'infra-rouge à l'aide d'un spectrophotomètre, nous a permis de mettre en évidence l'existence de 2 phases dans la réaction de destruction du radical, la première correspondant sans doute à l'élimination de l'oxygène et de déterminer les ordres des réactions correspondantes. Une étude simultanée des spectres RPE, nous a montré, à l'aide d'une anamorphose graphique, l'évolution de la forme lorentzienne (au centre) des raies des solutions concentrées, forme caractéristique d'un rétrécissement par effet d'échange, à une forme gaussienne en passant par des intermédiaires, dont nous avons étudié l'un d'eux mathématiquement en proposant un modèle, jusqu'à l'obtention de la structure hyperfine, qui montre bien l'élimination totale de l'oxygène libre.

Toujours dans le cas du galvinoxyl, une étude du comportement de la saturation nous a montré qu'alors que les solutions dites "équilibrées" c'est-à-dire, privées d'oxygène libre, se saturent très facilement (le maxi-

mum du signal RPE, en fonction de la puissance appliquée, est atteint pour moins de 50 mW), nous n'avons pas pu atteindre le maximum pour les solutions "fraîches", même en utilisant une puissance de 2,5 W. A partir des courbes de saturation que nous avons tracées et des largeurs des enregistrements des spectres RPE, nous avons calculé les temps de relaxation électronique et trouvé que les temps de relaxation spin-réseau variaient entre 4 et 11 µs, la concentration décroissant de M/6 à M/42 et que les temps de relaxation transverse étaient compris entre 100 et 15 ns.

L'application simultanée de la saturation électronique et de l'observation de la RMN sur différentes solutions paramagnétiques, nous a permis d'obtenir un effet Overhauser, conformément aux prévisions d'ABRAGAM. Cet effet Overhauser est positif dans le cas de l'ion-radical HMPT, ce qui suppose un couplage scalaire entre les spins des électrons solvatés et les spins des protons du solvant comme dans le cas des métaux alcalins dissous dans NH_3. Le spectre RPE est également remarquable, car nous avons pu obtenir une raie de 60 mG de largeur, ce qui la fait figurer parmi les plus fines obtenues en RPE, du même ordre que celles que l'on obtient à partir des métaux alcalins dans NH_3.

L'effet Overhauser obtenu est négatif dans le cas des ions naphtalène et TCNE. Pour le premier, qui nous à servi a tester notre appareillage, nous avons presque atteint la valeur théorique de a = - 330 en utilisant le THF comme solvant.

Le TCNE, récemment découvert, semble intéressant, d'abord en Chimie, par sa grande affinité électronique, et en RPE par sa stabilité dans le temps (nous avons conservé les échantillons d'ions $TCNE^-$ pendant 8 mois sans modification).

Enfin, les solutions de radical libre galvinoxyl dans le THF et le DME, donnent également un effet Overhauser inversé. L'étude en fonction de la puissance hyperfréquence et de la concentration nous a conduit à une valeur du facteur de polarisaiton dynamique $(a_\infty)_{limite} = - 145$, inférieure à la valeur maximum de - 330, ce qui montre, par application de la théorie d'ABRAGAM et SOLOMON, que le paramètre de couplage $\xi = 0,22$; cette valeur obtenue à 10 GHz est en accord avec la variation de ξ avec la fréquence

(ξ = 0,5 à basse fréquence [50 a]) ; par conséquent, les conditions de "rétrécissement extrême" ($\omega_e^2 \tau_e^2 << 1$) ne sont pas vérifiées, et nous pouvons calculer un temps de corrélation du mouvement relatif $\tau_c = 3{,}3.10^{-11}$ s.

De plus, nous avons proposé une théorie phénoménologique pour rendre compte de l'influence de l'oxygène dans la relaxation des spins nucléaires des protons du solvant, en présence d'un soluté paramagnétique. Nous avons fait l'hypothèse de l'existence de 3 voies de relaxation, à savoir :

- par l'intermédiaire du soluté paramagnétique (radical libre)
- par l'intermédiaire de l'oxygène
- directement vers le réseau.

La mesure de T_1 par la méthode des "échos de spin" ne donnant qu'une valeur globale de la relaxation, alors que la PDN nous renseigne sur la proportion des spins nucléaires qui se relaxent par le radical.

CHAPITRE VII ANNEXE

7.1 - SPECTROMETRE RPE

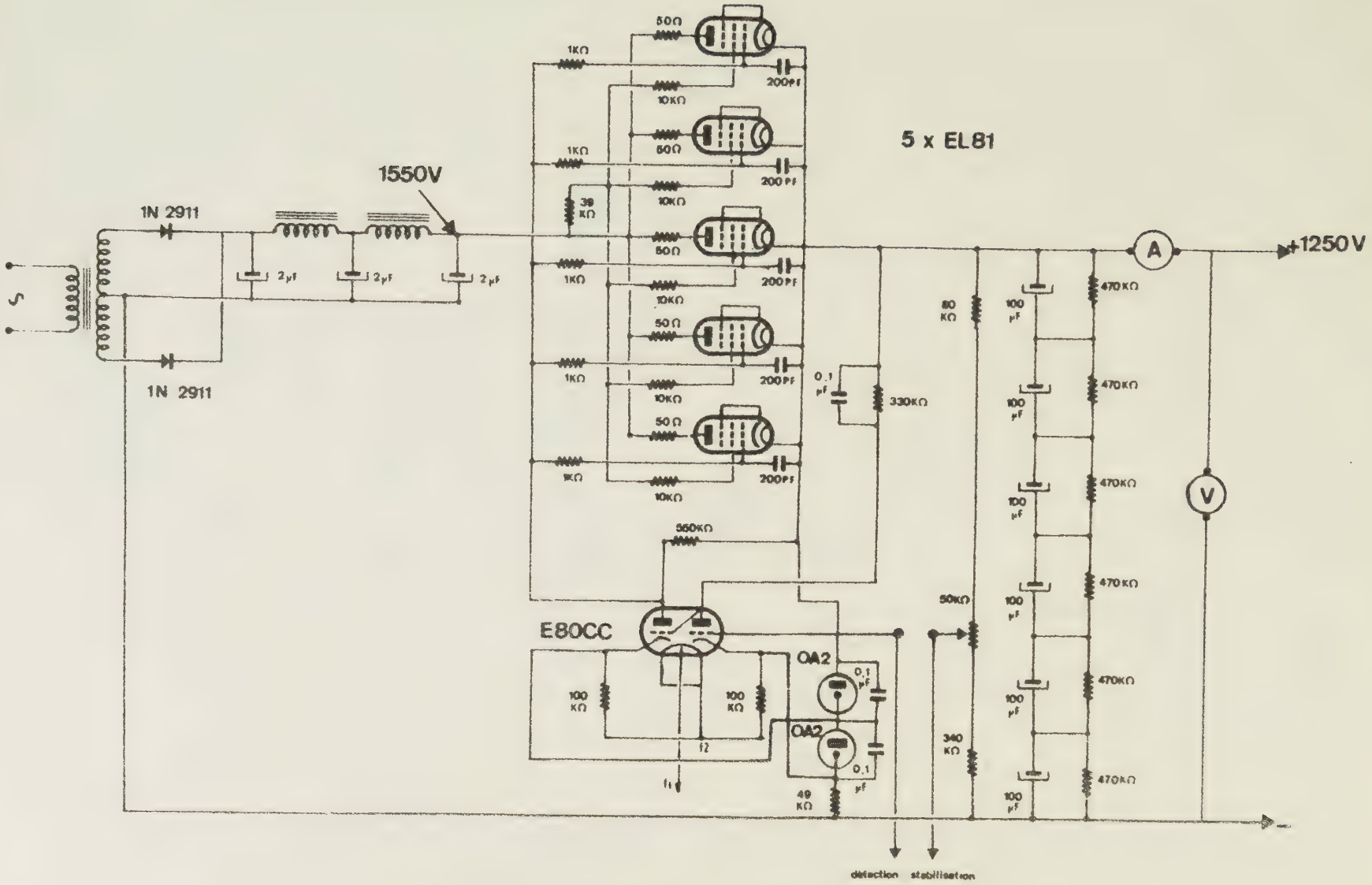
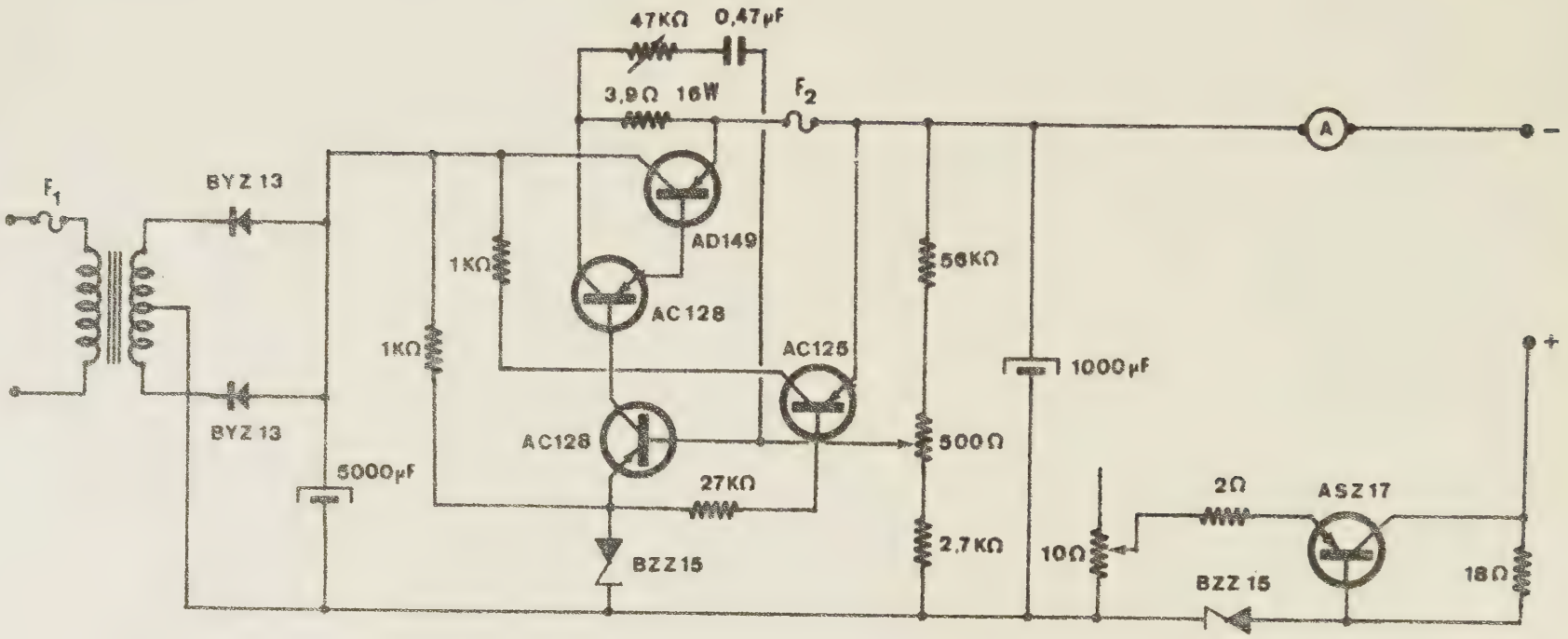


fig: 7.1.1 ALIMENTATION DU KLYSTRON V 23



ALİMENTATİON STABİLİSEE A COURANT CONSTANT

fig: 7.1.2

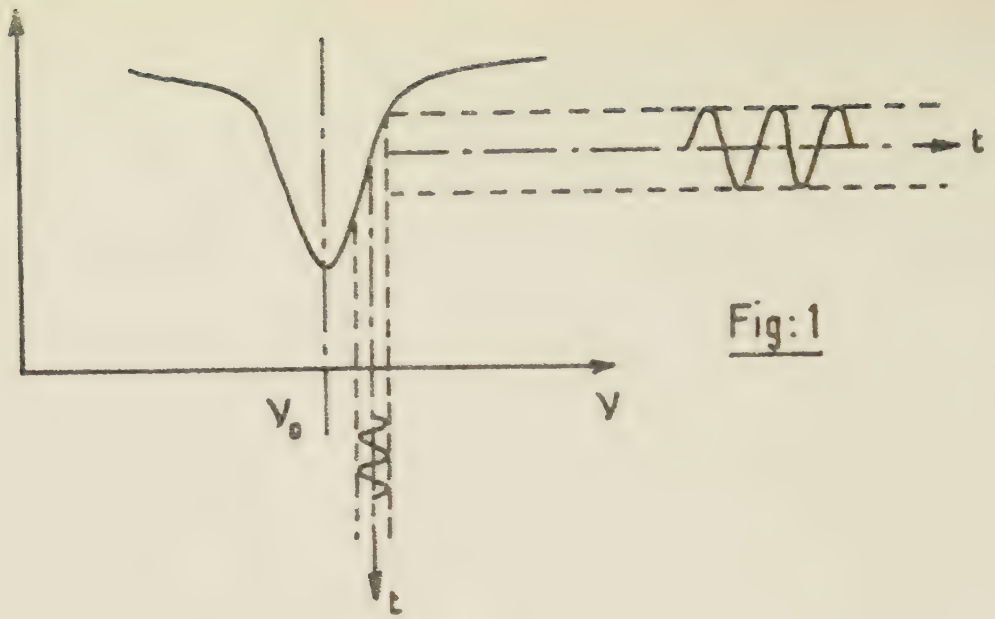


Fig: 1

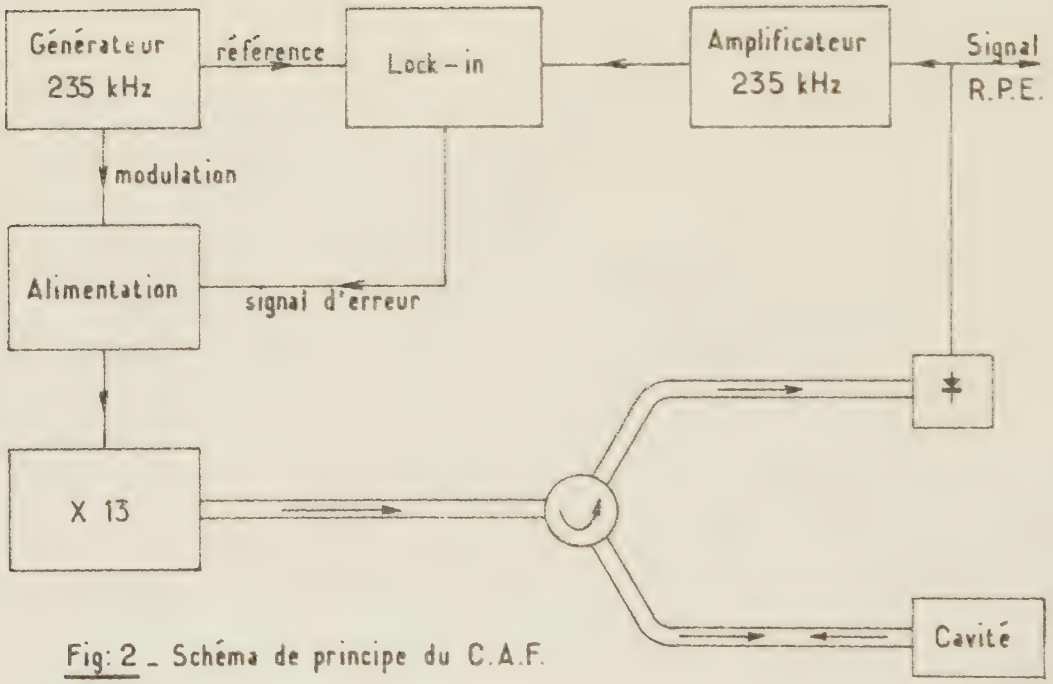


Fig: 2 _ Schéma de principe du C.A.F.

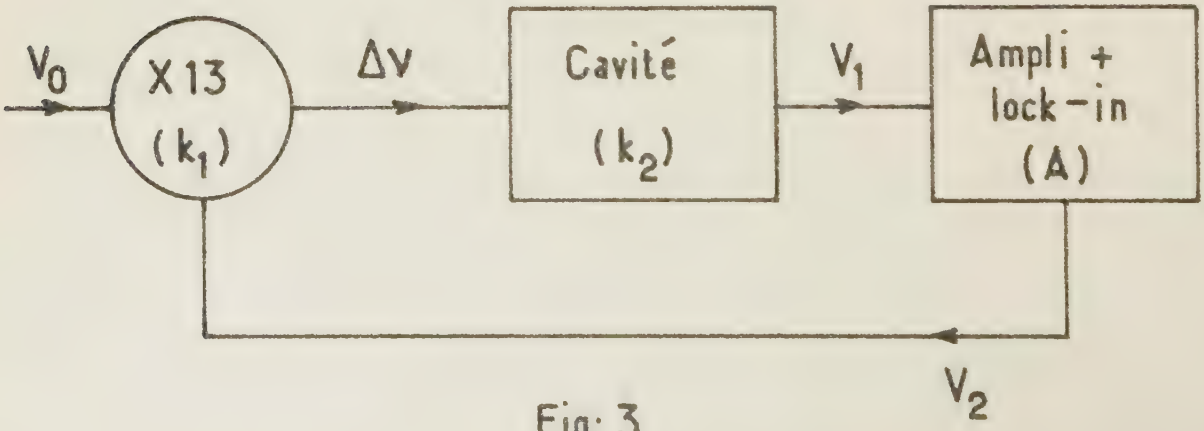


Fig: 3

7.1.3 - Contrôle automatique de fréquence (CAF)

7.1.3.1 - Principe

Le premier dispositif que nous avons construit avec la collaboration technique de M. Gauret est une version transistorisée du CAF installé sur le spectromètre RPE Varian, réalisée par P. JUNG |40| et modifiée. En particulier, la fréquence a été portée à 235 kHz.

Un générateur à 235 kHz module le réflecteur du klystron X 13 avec une faible amplitude (quelques dixièmes de volt). Cela entraîne une modulation de fréquence de l'onde hyperfréquence, cette modulation étant transformée en modulation d'amplitude par l'effet discriminateur de la cavité (voir fig. 1), en phase ou en opposition de phase, suivant la pente de la caractéristique.

Fig. 1 - (ci-contre) Creux d'absorption de la cavité hyperfréquence avec comportement de l'onde hyper modulée.

L'onde recueillie sur le cristal est amplifiée, détectée en phase par comparaison avec une onde de référence, ce qui donne un signal d'erreur proportionnel à la différence entre la fréquence ν du klystron et la fréquence de résonance ν_o de la cavité. Cette tension d'erreur est ajoutée algébriquement à la tension réflecteur du klystron (voir fig. 2 ci-contre).

7.1.3.2 - Analyse du fonctionnement |66|

Le klystron, le discriminateur (cavité) et le lock-in forment une boucle fermée (voir fig. 3 p. 142), dont les fonctions de transfert sont respectivement k_1, k_2 et A.

k_1 = sensibilité du klystron = $\frac{\Delta\nu}{V_R}$, k_1 = 7 MHz/V pour le X 13

k_2 = facteur de conversion du discriminateur

k_2 est proportionnel à $\frac{\sqrt{P_o}\ Q\ m}{\beta}$

où P_o est la puissance fournie par le klystron

Q est la surtension de la cavité

m est l'indice de modulation

β est l'atténuation dans le guide

A = gain de l'amplificateur multiplié par le gain de conversion du détecteur de phase.

On définit le facteur de stabilisation :

$$S = \frac{\Delta\nu_o}{\Delta\nu} \qquad (1)$$

où $\Delta\nu_o$ est la dérive de l'oscillateur sans CAF
et $\Delta\nu$ la dérive avec CAF.

Les changements de fréquence, à corriger, sont représentés par une tension équivalente V_o appliquée au réflecteur, en l'absence de régulateur.

Lorsque le système est proche de son point de fonctionnement, nous pouvons admettre qu'il existe une relation linéaire entre la tension perturbatrice V_o, la variation de fréquence $\Delta\nu$ du klystron, la tension de sortie du discriminateur V_1 |54 a| et la tension détectée V_2.

Le signal est porté par l'onde hyperfréquence, du klystron jusqu'à la cavité, qui sert de discriminateur ; après détection BF, le signal V_1 est porté par la modulation, et après détection synchrone le signal V_2 apparaît seul.

Si alors $\Delta\nu$ représente l'écart de fréquence entre la fréquence moyenne du klystron et la cavité, on a :

$$\Delta\nu = k_1 (V_2 + V_o)$$

$$V_2 = k_2 A \Delta\nu$$

d'où : $$\Delta\nu = \frac{k_1 V_o}{1 - k_1 k_2 A}, \quad \text{soit en posant } k_1 V_o = \Delta\nu$$

$$\Delta\nu = \frac{\Delta\nu_o}{1 - k_1 k_2 A} = \frac{\Delta\nu}{1 + G}$$

$G = - k_1 k_2 A$ désigne le gain de la chaîne ouverte

Si $|G| >> 1$, on en déduit $\Delta\nu \simeq \frac{\Delta\nu_o}{G}$ et d'après (1)

$$S = \frac{\Delta\nu_o}{\Delta\nu} = G \qquad (2)$$

On comprend donc que si le gain de la boucle est suffisamment grand, les variations de fréquence sont réduites dans la proportion de $\frac{1}{G}$.

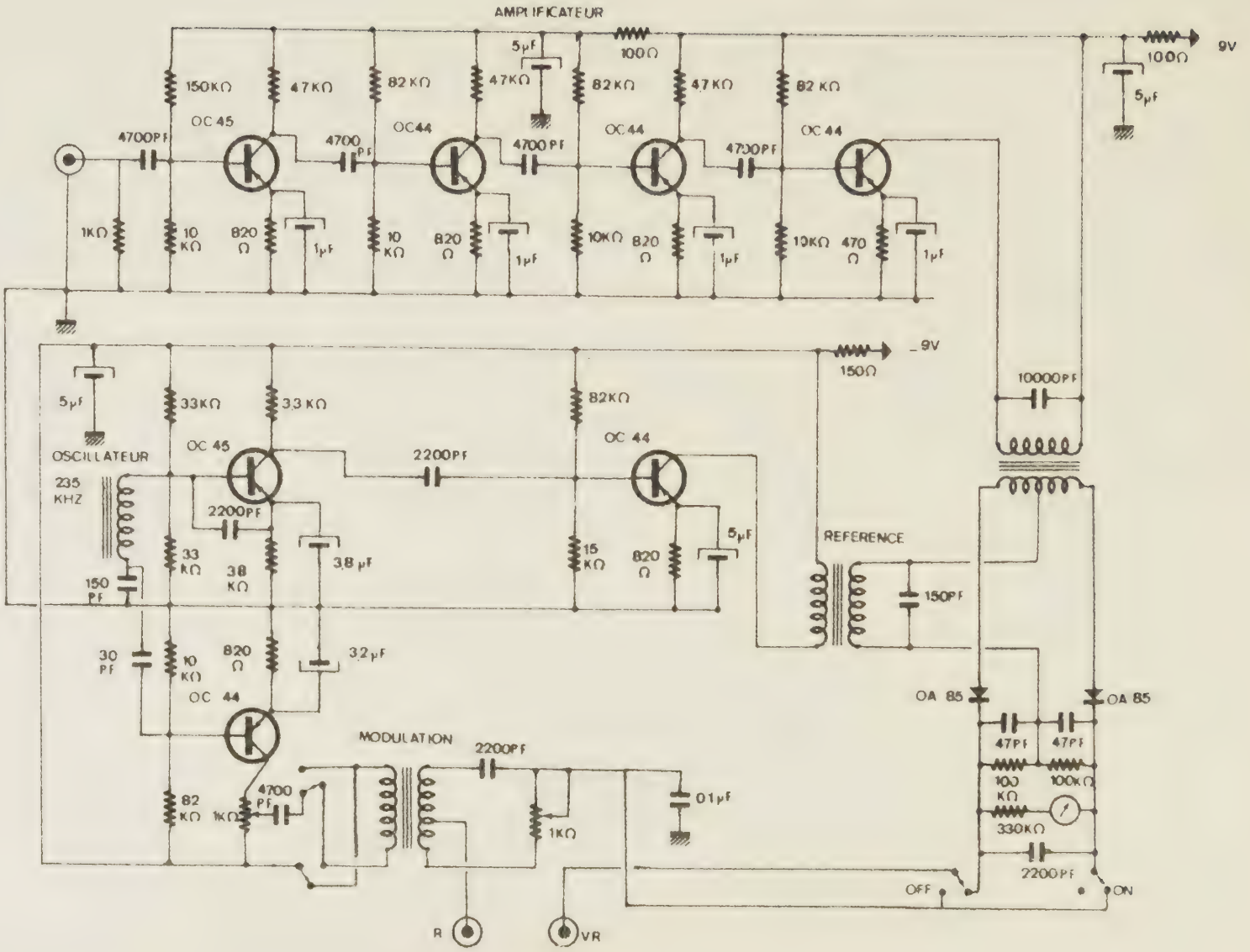


fig: 7.1.3 STABILISATION DU KLYSTRON X13

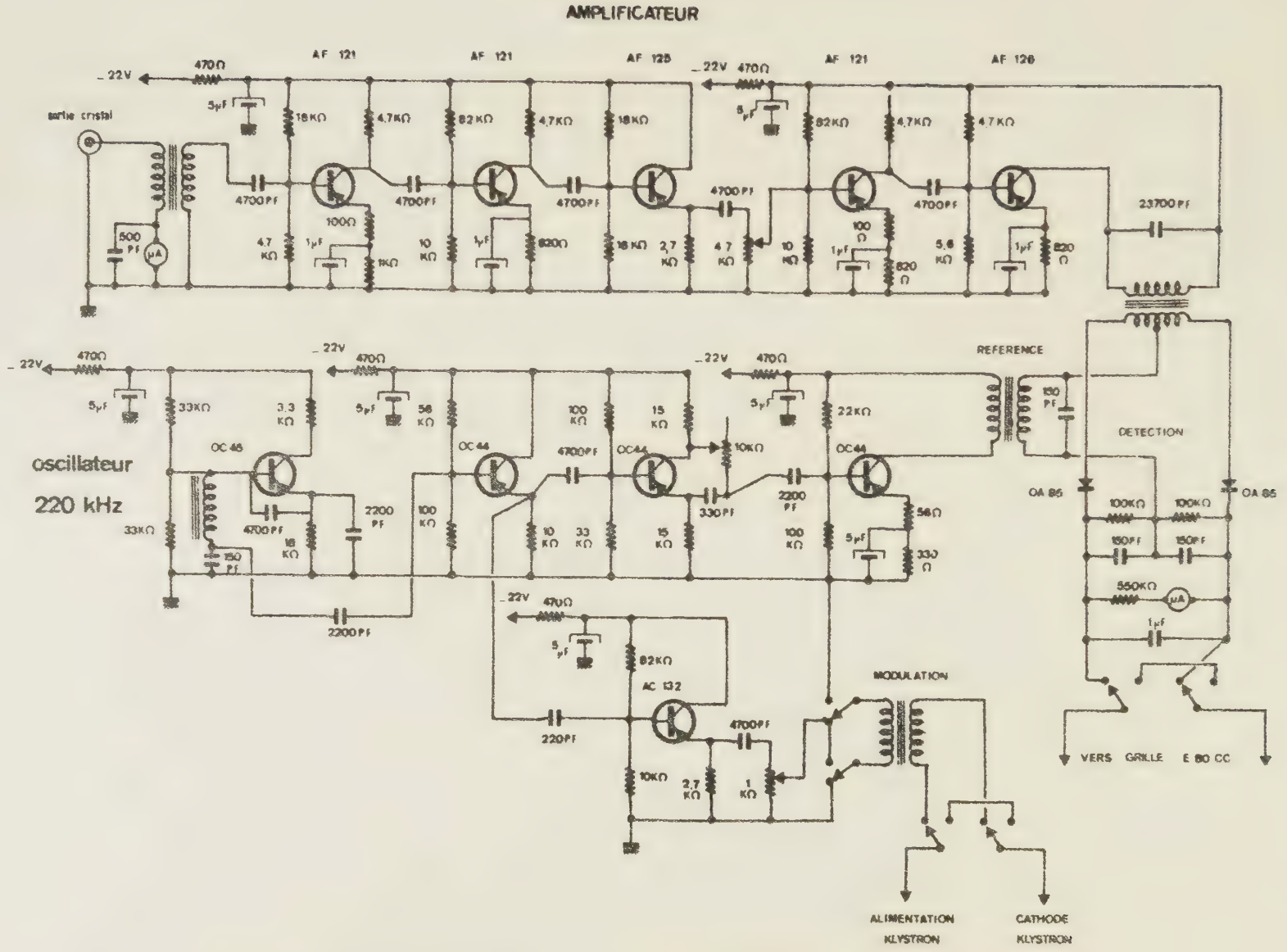


fig : 7.1.4 STABILISATION DU KLYSTRON V 23

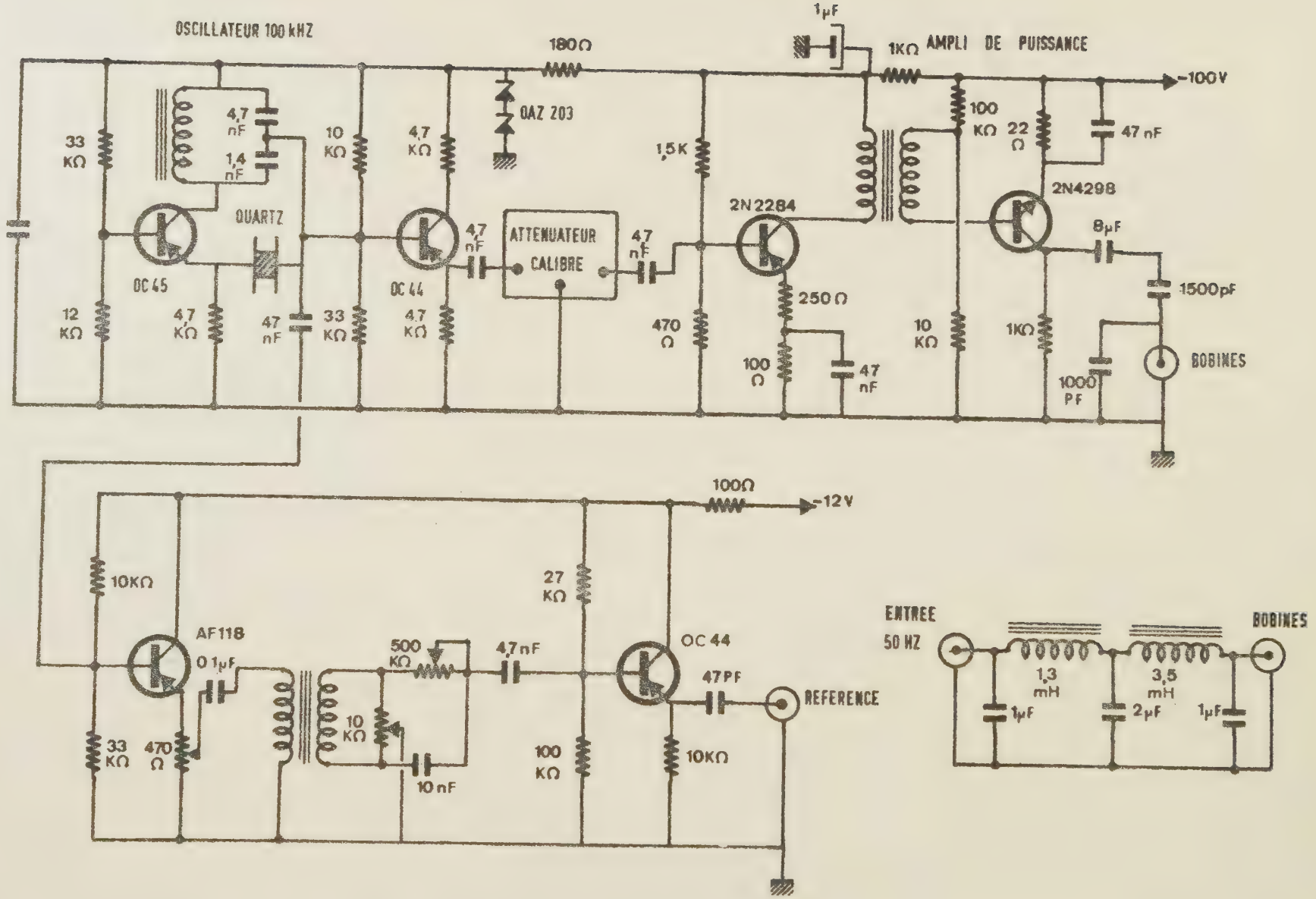


fig 7.1.5 GENERATEUR 100 kHz

7.1.5 - Générateur de modulation à 100 kHz

Il est constitué (voir fig. 7.1.5) d'un oscillateur à quartz assurant la stabilité en fréquence (99,935 kHz à 10^{-6} vis-à-vis des variations de l'alimentation de ± 10 %) et d'un amplificateur de puissance.

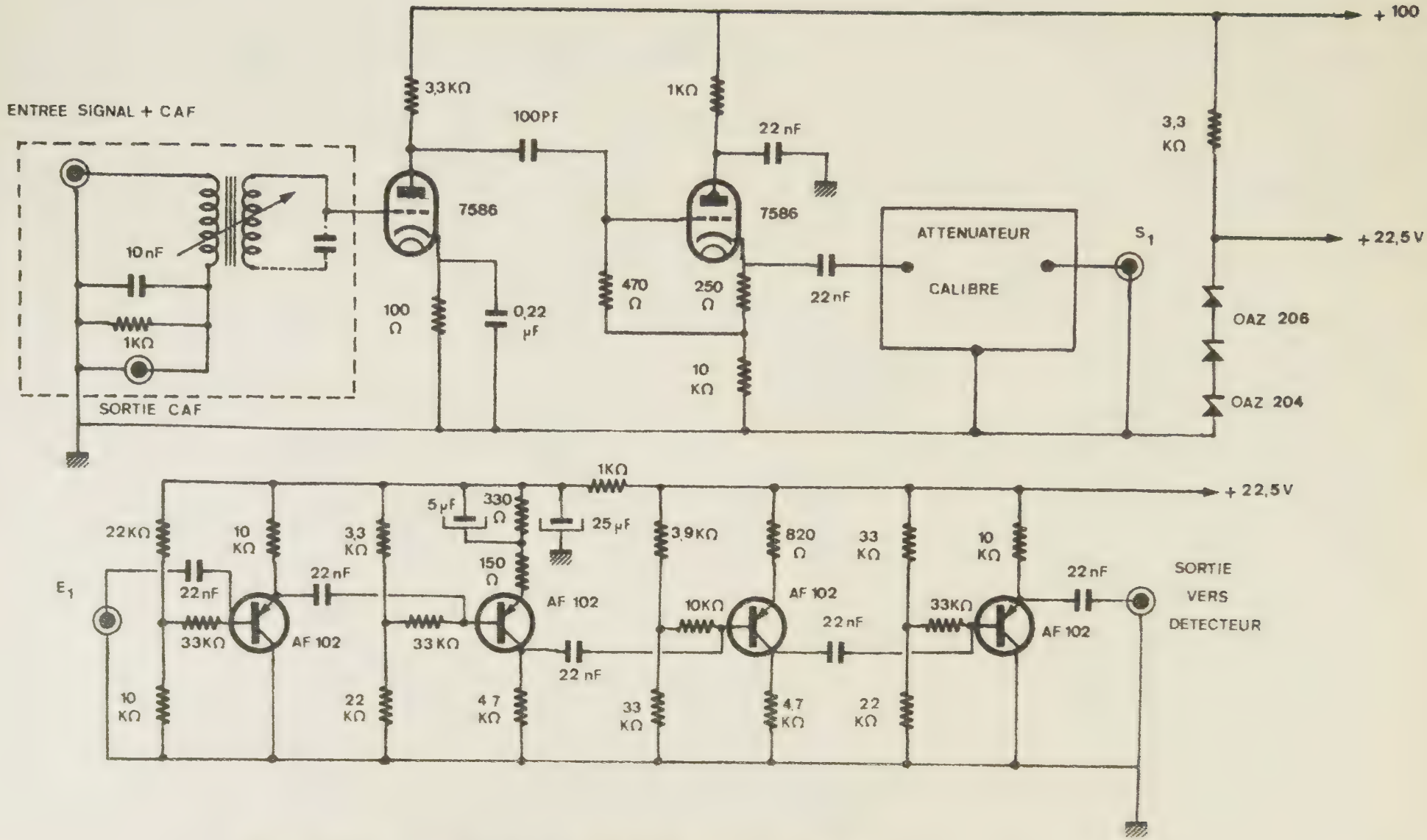
L'oscillateur est à réaction sélective, le quartz étant placé en série dans le circuit de réaction. La tension de sortie est de 1 V_{eff} sous 100 Ω, ce qui explique la présence de l'étage séparateur qui suit.

Un atténuateur calibré permet de faire varier la tension de sortie de l'ensemble. L'amplificateur de sortie comporte un transistor fonctionnant en classe A, sans transformateur de sortie. La charge étant constituée par les bobines accolées à la cavité, reliées en série et que nous avons accordées pour diminuer l'impédance et obtenir une modulation parfaitement sinusoïdale. Ces bobines que nous avons réalisées nous-mêmes ont les caractéristiques suivantes (montées en série)

$$R = 30\ \Omega \qquad Z = 2\,400\ \Omega$$

Lorsqu'elles sont traversées par un courant de 1 mA_{eff}, elles donnent un champ magnétique au centre, de 170 mG d'amplitude. L'oscillateur fournit également la tension de référence qui après avoir traversé un déphaseur est appliquée au détecteur de phase.

Pour visualiser la RPE sur l'oscilloscope, on doit superposer une modulation à 50 Hz sur les bobines de modulation et pour découpler les sources à 50 Hz et à 100 kHz, on utilise le filtre passe-bas représenté en bas et à droite de la fig. 7.1.5.



- fig 7.1.6 AMPLIFICATEUR 100 kHz -

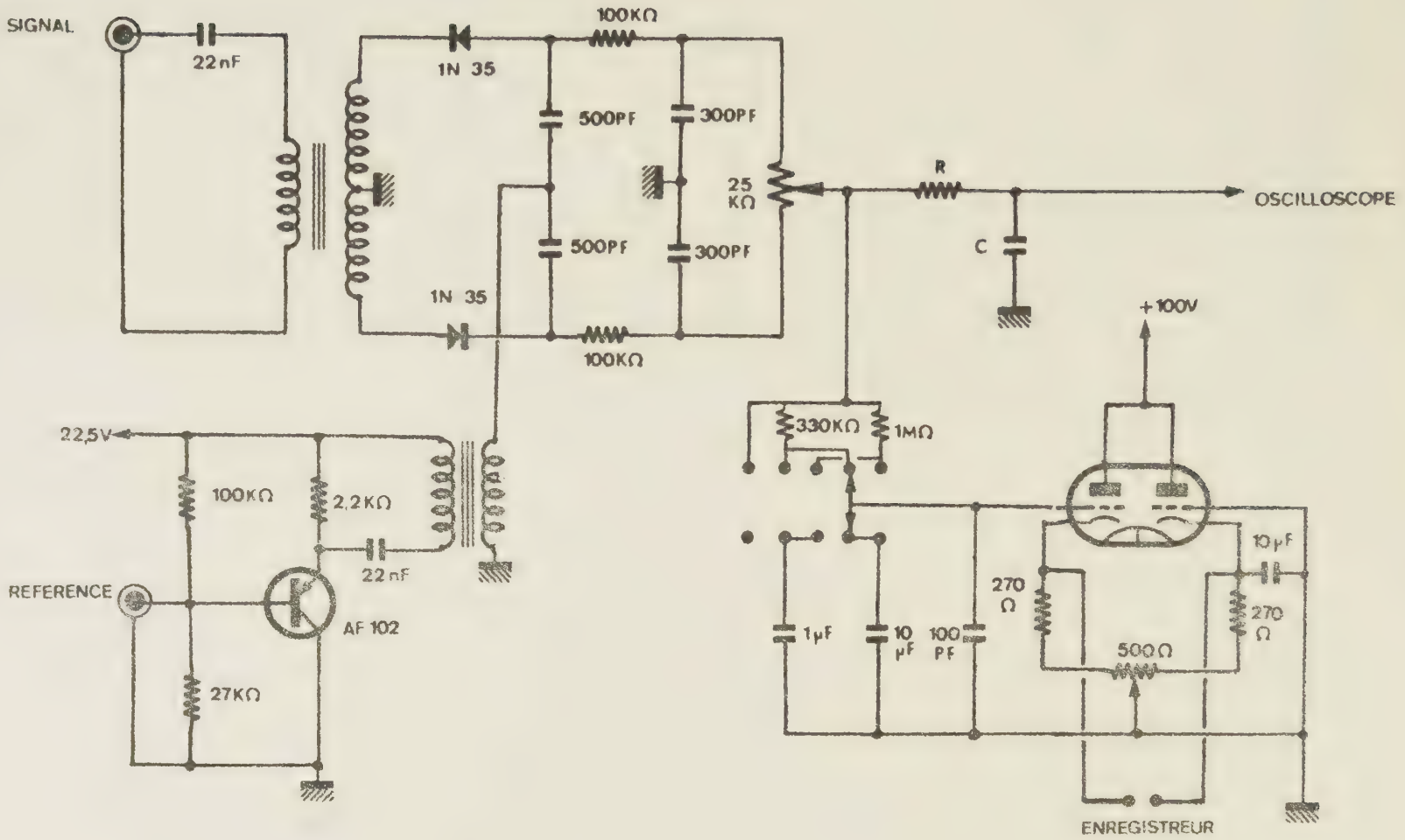


fig 7.1.7 DETECTEUR DE PHASE

7.2 - CONSTANTES FONDAMENTALES

Voici les valeurs recommandées par TAYLOR, PARKER et LANGENBERG [65].

$c = 2{,}997\,925\,0\ (10)\ 10^{8}$ m/s

$e = 1{,}602\,191\,7\ (70)\ 10^{-19}$ C

$e/m = 1{,}758\,802\,8\ (54)\ 10^{11}$ C/kg

$h = 6{,}626\,196\ \ (50)\ 10^{-34}$ J.s

$\bar{h} = 1{,}054\,590\,9\ (80)\ 10^{-34}$ J.s/rad.

$\mu_B = 9{,}274\,096\ \ (65)\ 10^{-24}$ J/T

$k = 1{,}380\,622\ \ (59)\ 10^{-23}$ J/°K

$\gamma'_p = 2{,}675\,127\,0\ (82)\ 10^{8}$ rad/s.T

$\frac{\gamma'_p}{2\pi} = 4{,}257\,597\ \ (13)\ 10^{7}$ Hz/T

} protons de l'eau

$\gamma_p = 2{,}675\,196\,5\ (82)\ 10^{8}$ rad/s.T

$\frac{\gamma_p}{2\pi} = 4{,}257\,707\ \ (13)\ 10^{7}$ Hz/T

} protons de l'eau corrigés du diamagnétisme

$F = \bar{h}\,\frac{\gamma_p}{\mu_B} = 3{,}042\,065\ \ (54)\ 10^{-3}$

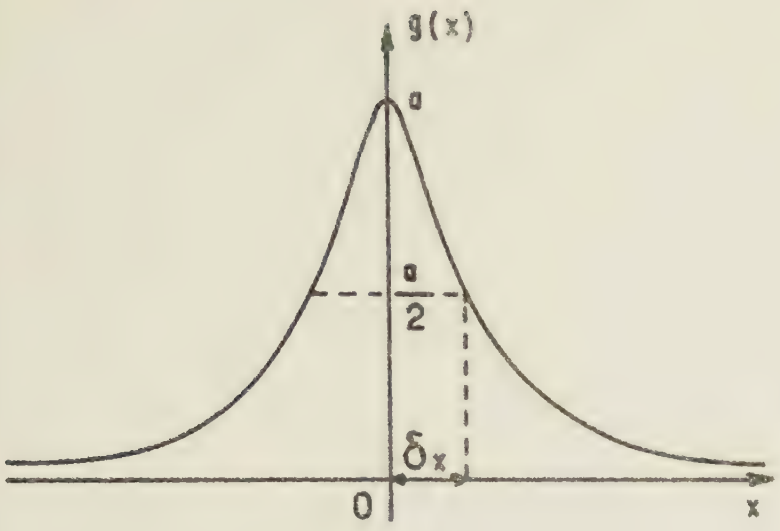


Fig: 1

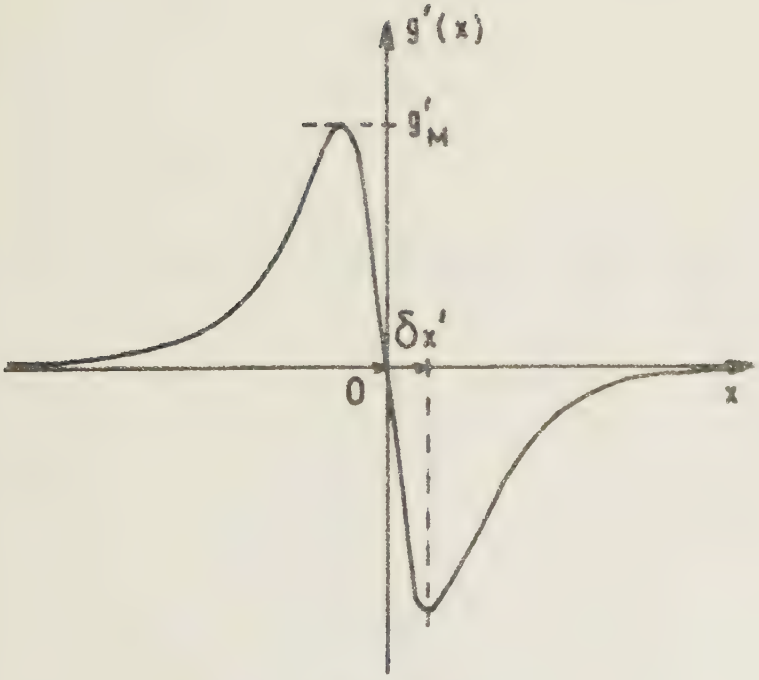


Fig: 2

7.3 - CALCULS ET COURBES

7.3.1 - Fonctions de forme

7.3.1.1 - Fonction de Lorentz

$$g(x) = \frac{a}{1 + bx^2}$$

$$x = \omega - \omega_o$$

a) demi-largeur à mi-hauteur

$$\delta x = \delta \omega$$

$$g(x) = \frac{a}{1 + \left(\frac{x}{\delta x}\right)^2}$$

b) normalisation :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} g(x)\, dx = 1$$

$$a = \frac{1}{\pi\, \delta x}$$

$$g(x) = \frac{1}{\pi\, \delta x} \frac{1}{1 + \left(\frac{x}{\delta x}\right)^2} \quad \text{ou}$$

$$g(x) = \frac{a}{1 + \pi^2\, a^2\, x^2}$$

c) dérivée :

$$g'(x) = \frac{-\, 2\, a^3\, \pi^2\, x}{(1+\pi^2\, a^2\, x^2)^2}$$

$$g'_M = -\frac{9\, \pi\, a^2}{8\, \sqrt{3}} = -\frac{\sqrt{3}}{8\pi} \frac{1}{\delta x'^2}$$

demi-écart entre pics dérivés

$$\delta x' = \frac{1}{\pi\, a \sqrt{3}} = \frac{\delta x}{\sqrt{3}}$$

d) coordonnées réduites :

$$u = \frac{x}{\delta x'} = \pi\, a\, x \sqrt{3}$$

$$y' = \frac{g'}{g'_M} = -\frac{16\, u}{(3+u^2)^2} \quad \text{(voir fig. 7.3.1)}$$

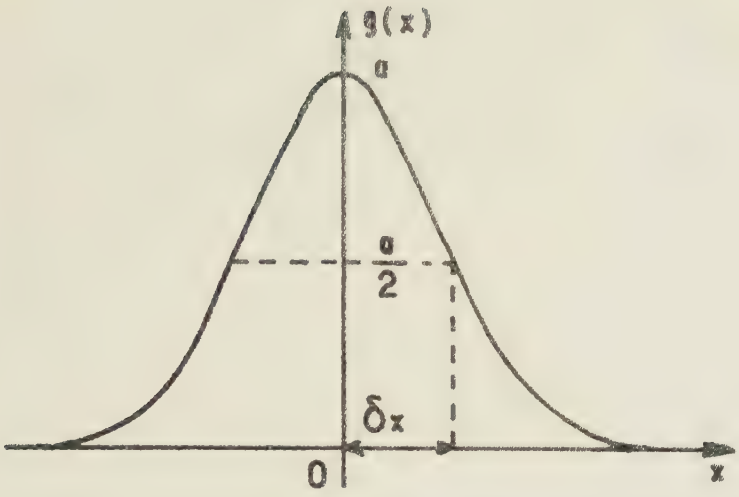


Fig:3

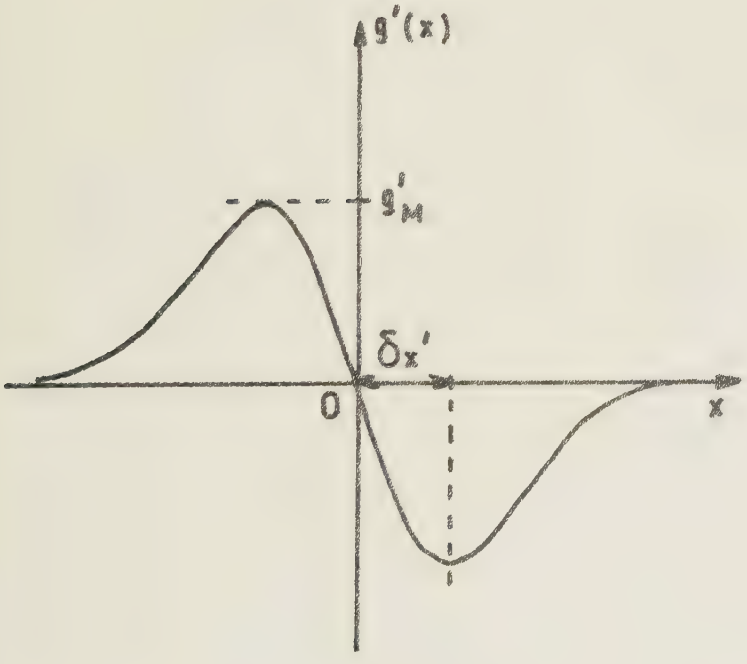


Fig: 4

7.3.1.2 - Fonction de Gauss

$$g(x) = a\, e^{-\frac{x^2}{b^2}}$$

a) demi-largeur à mi-hauteur :

$$\delta x = \delta\omega$$

$$g(x) = a\, e^{-\left(\frac{x}{\delta x}\right)^2 \mathrm{Log}\ 2}$$

$$\delta x = b\sqrt{\mathrm{Log}\ 2}$$

b) normalisation

$$\int_{-\infty}^{+\infty} g(x)\, dx = 1 \Rightarrow ab\sqrt{\pi} = 1$$

$$g(x) = \frac{1}{\delta x}\sqrt{\frac{\mathrm{Log}2}{\pi}}\, e^{-\left(\frac{x}{\delta x}\right)^2 \mathrm{Log}\ 2}$$

c) dérivée

$$g'(x) = -\frac{2a}{b}\, x\, e^{-\frac{x^2}{b^2}}$$

$$b = \delta x'\sqrt{2}$$

$$g(x) = a\, e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{x}{\delta x'}\right)^2}$$

$$\frac{\delta x}{\delta x'} = \sqrt{2\ \mathrm{Log}\ 2} = 1{,}18$$

d) coordonnées réduites

$$y' = -u\sqrt{e}\ e^{-\frac{u^2}{2}}$$

(voir fig. 7.3.1)

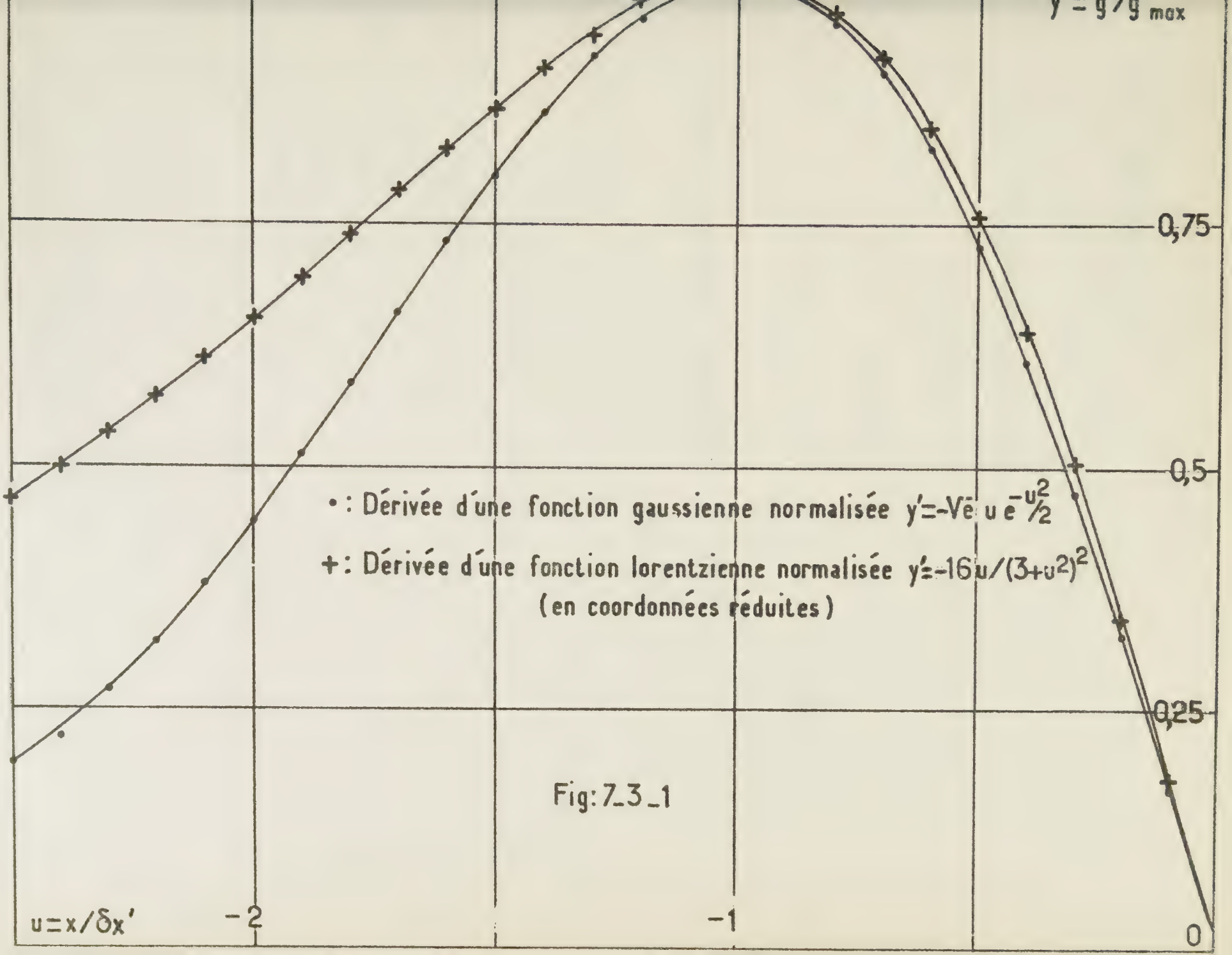

y = g / g max
0,75
0,5
0,25
0
•: Dérivée d'une fonction gaussienne normalisée y'=-√ē u e^(-u²/2)
+: Dérivée d'une fonction lorentzienne normalisée y'=-16u/(3+u²)²
(en coordonnées réduites)
u=x/δx'
-2
-1

Fig: 7_3_1

7.3.2 - Fonction de forme

$$v = \frac{a}{1 + b^2 x^4}$$

7.3.2.1 - Demi-largeur à mi-hauteur δx

$$v_{1/2} = \frac{a}{2} = \frac{a}{1 + b^2 x^4} \Rightarrow 1 + b^2 x^4 = 2 \Rightarrow x^4 = \frac{1}{b^2}$$

$$x^2 = \pm \frac{1}{b} \qquad x_{1/2} = \delta x = \pm \frac{1}{\sqrt{b}}$$

$$b = \frac{1}{\delta x^2} \qquad \delta x = 1/2 \text{ largeur à mi hauteur}$$

7.3.2.2 - La condition de normalisation $\int_{-\infty}^{+\infty} v\,dx = 1$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{a}{1 + b^2 x^4}\,dx = 1 \text{ ; décomposons la fraction :}$$

$$b^2 x^4 + 1 = (b^2 x^4 + 2 bx^2 + 1) - 2 bx^2 = (bx^2 + 1 - x\sqrt{2b})(bx^2 + 1 + x\sqrt{2b})$$

$$\frac{1}{1 + b^2 x^4} \equiv \frac{px + q}{bx^2 + x\sqrt{2b} + 1} + \frac{p'x + q'}{bx^2 - x\sqrt{2b} + 1}$$

$$1 = (px + q)(bx^2 - x\sqrt{2b} + 1) + (p'x + q')(bx^2 + x\sqrt{2b} + 1)$$

termes en x^3 : $0 = pb + p'b = (p + p')\,b \Rightarrow p = -p'$

termes en x^2 : $0 = -p\sqrt{2b} + qb + p'\sqrt{2b} + q'b = \sqrt{2b}\,(p' - p) + b\,(q + q')$

termes en x : $0 = p - q\sqrt{2b} + p' + q'\sqrt{2b} = p + p' + \sqrt{2b}\,(q' - q) \Rightarrow q = q'$

termes constants : $1 = q + q' \Rightarrow q = q' = \frac{1}{2}$

En reportant dans l'égalité des termes en x^2 :

$$0 = -2p\sqrt{2b} + b \Rightarrow p = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{b}{2}}$$

$$p' = -\frac{1}{2}\sqrt{\frac{b}{2}}$$

$$\frac{1}{1 + b^2 x^4} = \frac{1}{2\sqrt{2}}\,\frac{\sqrt{b}\,x + \sqrt{2}}{bx^2 + x\sqrt{2b} + 1} - \frac{\sqrt{b}\,x - \sqrt{2}}{bx^2 - x\sqrt{2b} + 1}$$

$$\int \frac{\sqrt{b}\,x + \sqrt{2}}{bx^2 + x\sqrt{2b} + 1}\,dx = \frac{1}{2\sqrt{b}} \text{Log}\,(bx^2 + x\sqrt{2b} + 1) + \frac{\sqrt{2}}{2}\sqrt{\frac{2}{b}}\,\text{arc tg}\,(x\sqrt{2b} + 1)$$

$$\int \frac{1}{1 + b^2 x^4}\,dx = \frac{1}{2\sqrt{2}}\left\{\frac{1}{2\sqrt{b}} \text{Log}\,\frac{bx^2 + x\sqrt{2b} + 1}{bx^2 - x\sqrt{2b} + 1} + \frac{1}{\sqrt{b}}\left[\text{arc tg}\,(x\sqrt{2b} + 1) - \right.\right.$$

$$\left.\left. - \text{arc tg}\,(- x\sqrt{2b} + 1)\right]\right\}$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{a}{1 + b^2 x^4}\,dx = \frac{a}{2\sqrt{2}}\left[\frac{2\pi}{\sqrt{b}}\right] = \frac{\pi a}{\sqrt{2b}} = 1$$

$$\pi a = \sqrt{2b} \quad \text{ou} \quad b = \frac{\pi^2 a^2}{2}\text{, avec } b = \frac{1}{\delta x^2} \Rightarrow \boxed{a = \frac{\sqrt{2}}{\pi \delta x}}$$

$$\boxed{v = \frac{a}{1 + \left(\frac{x}{\delta x}\right)^4} = \frac{\sqrt{2}}{\pi \delta x}\,\frac{1}{1 + \left(\frac{x}{\delta x}\right)^4}}$$

7.3.2.3 - Dérivée

$$v' = \frac{4b^2 x^3 a}{(1 + b^2 x^4)^2}\text{, cherchons les extrêmums :}$$

$$v'' = - \frac{4ab^2}{(1 + b^2 x^4)^3}\left[3 x^2 (1 - 5 b^2 x^4)\right] = 0 \Rightarrow x_M^4 = \frac{1}{5b^2} \Rightarrow x_M^2 = \pm \frac{1}{b\sqrt{5}}$$

$$x_M = \delta x' = \pm \frac{1}{\sqrt{b}\sqrt{5}}$$

$$|v'_M| = |V'| = \frac{5^{5/4}}{9} a\sqrt{b} = 0{,}83\, a\sqrt{b}\text{, en utilisant } \begin{cases} a = \dfrac{\sqrt{2}}{\pi \delta x} \\ b = \dfrac{1}{\delta x^2} \end{cases}$$

$$|V'| = \frac{5^{5/4}\sqrt{2}}{9\pi}\,\frac{1}{\delta x^2} = \frac{0{,}374}{\delta x^2}$$

D'autre part, comme

$$\delta x = \frac{1}{\sqrt{b}} \quad \text{et} \quad \delta x' = \frac{1}{\sqrt{b}\sqrt{5}}$$

On a $\frac{\delta x}{\delta x'} = \sqrt[4]{5} = 1{,}495$ à rapprocher de 1,7 (lorentzienne)
et 1,18 (gaussienne)

7.3.2.4 - Anamorphose graphique

Ne faisons pas intervenir la condition de normalisation, pour pouvoir utiliser directement les enregistrements :

de $$|V'| = 0{,}83\, a\, \sqrt{b} \Rightarrow a = \frac{V'}{0{,}83\sqrt{b}}$$

$$v' = \frac{4\, b^2\, x^3}{(1 + b^2\, x^4)^2} \frac{V'}{0{,}83\sqrt{b}}$$

$$\frac{x^3}{v'} = \frac{(1 + b^2\, x^4)^2\, (0{,}83\sqrt{b})}{4\, b^2 V'}$$

$$\sqrt{\frac{x^3}{v'}} = \frac{(1 + b^2\, x^4)\sqrt{0{,}83}\, b^{1/4}}{2b\sqrt{V'}} = \frac{0{,}455}{\sqrt{V'}}\left[\frac{1}{b^{3/4}} + b^{5/4}\, x^4\right]$$

comme $$b = \frac{1}{\delta x^2} \Rightarrow b^{3/4} = \frac{1}{\delta x^{3/2}} \quad \text{et} \quad b^{5/4} = \frac{1}{\delta x^{5/2}}$$

$$\sqrt{\frac{x^3}{v'}} = \frac{0{,}455\, \delta x^{3/2}}{\sqrt{V'}} + \frac{0{,}455}{\delta x^{5/2}\sqrt{V'}}\, x^4$$

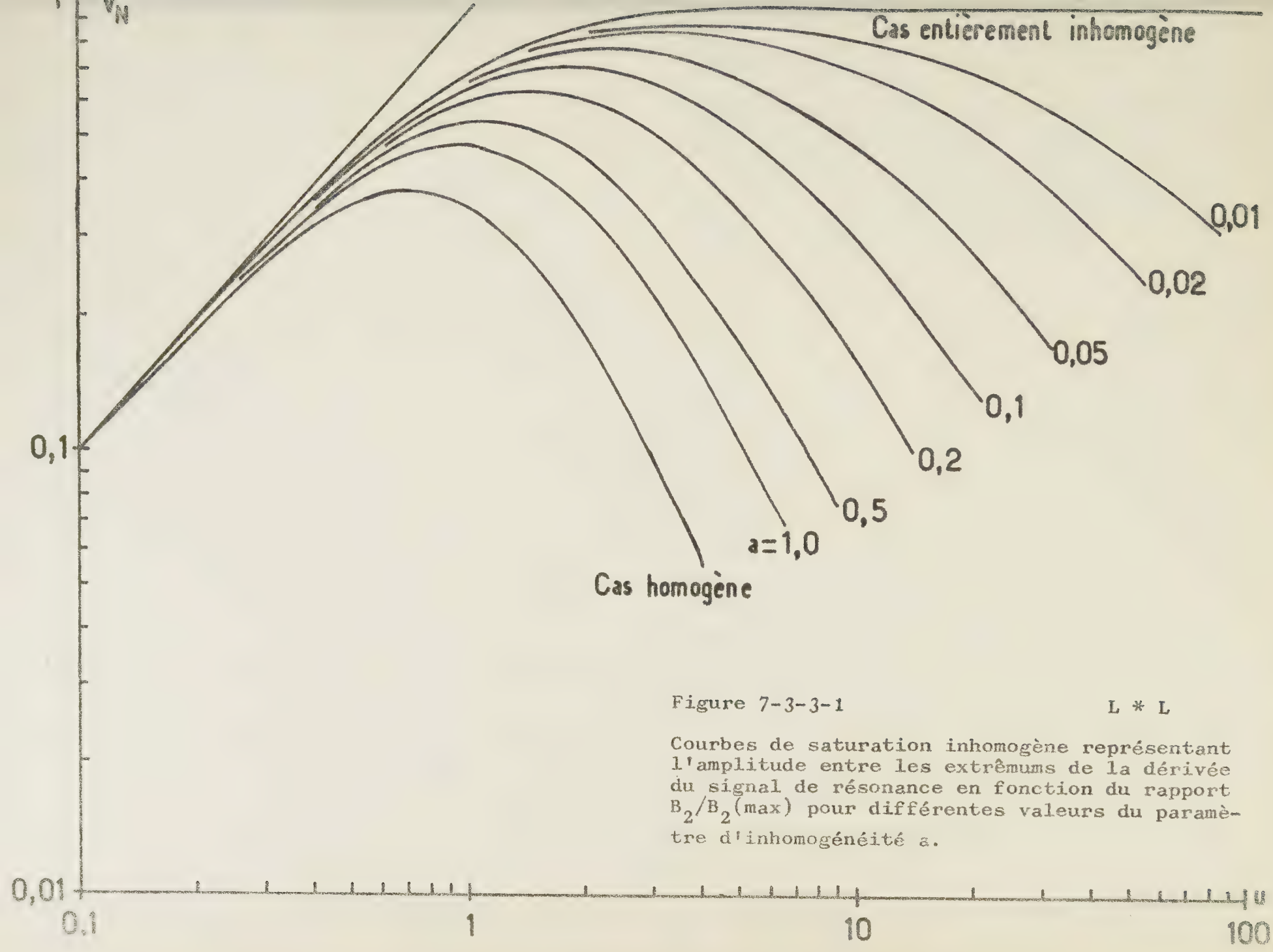


Figure 7-3-3-1 L * L

Courbes de saturation inhomogène représentant l'amplitude entre les extrêmums de la dérivée du signal de résonance en fonction du rapport $B_2/B_2(max)$ pour différentes valeurs du paramètre d'inhomogénéité a.

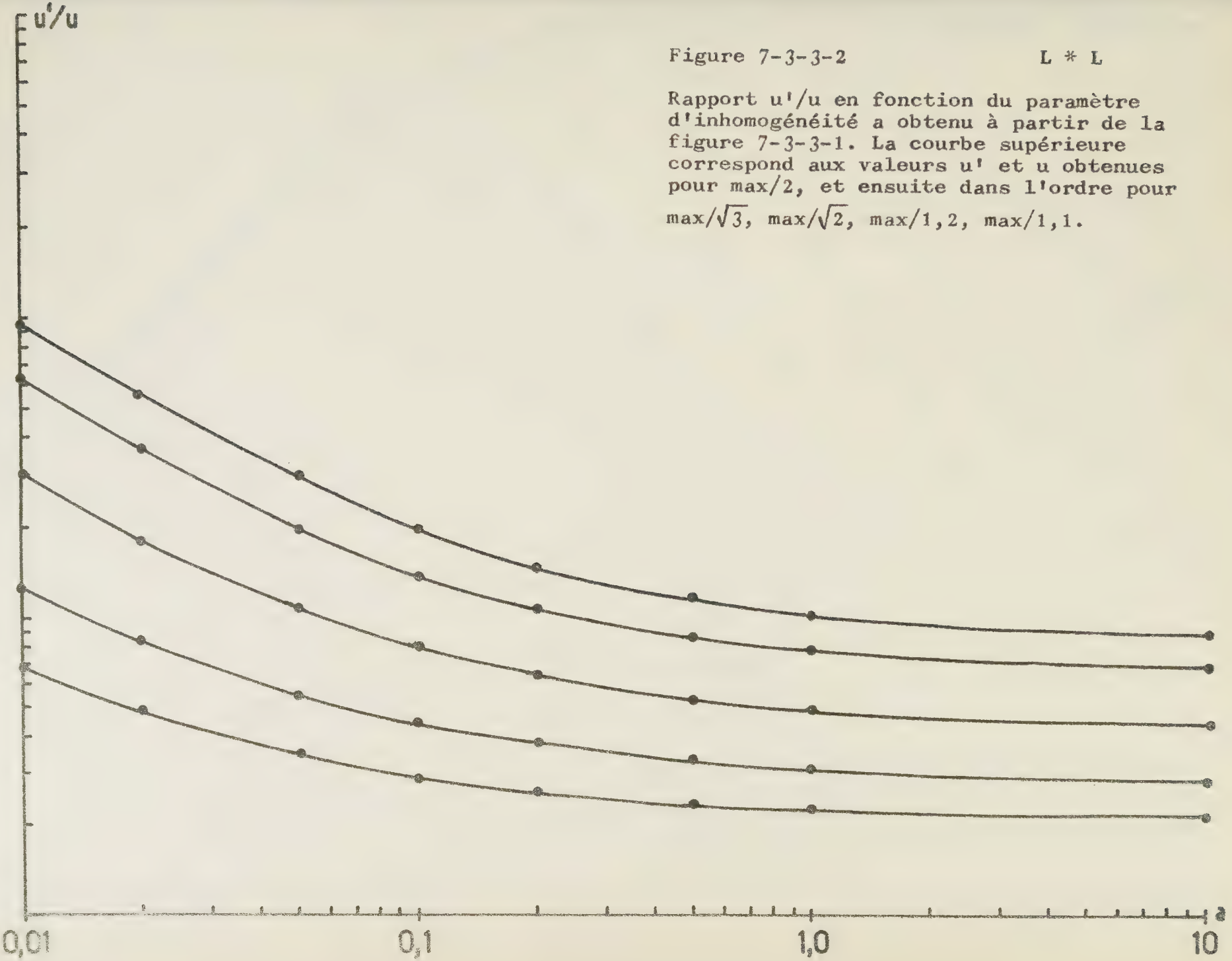


Figure 7-3-3-2 L * L

Rapport u'/u en fonction du paramètre d'inhomogénéité a obtenu à partir de la figure 7-3-3-1. La courbe supérieure correspond aux valeurs u' et u obtenues pour max/2, et ensuite dans l'ordre pour $max/\sqrt{3}$, $max/\sqrt{2}$, max/1,2, max/1,1.

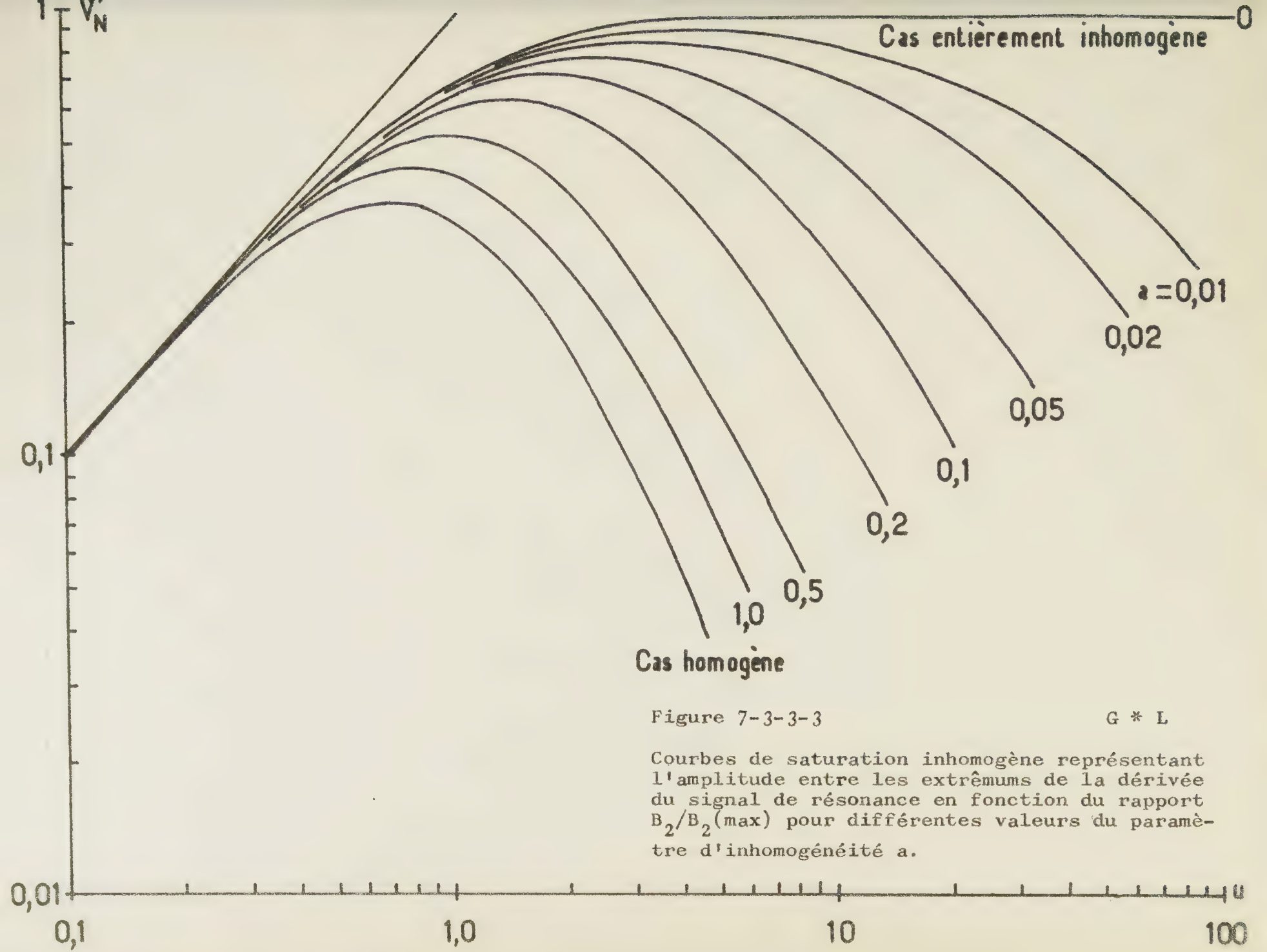


Figure 7-3-3-3 G * L

Courbes de saturation inhomogène représentant l'amplitude entre les extrêmums de la dérivée du signal de résonance en fonction du rapport $B_2/B_2(max)$ pour différentes valeurs du paramètre d'inhomogénéité a.

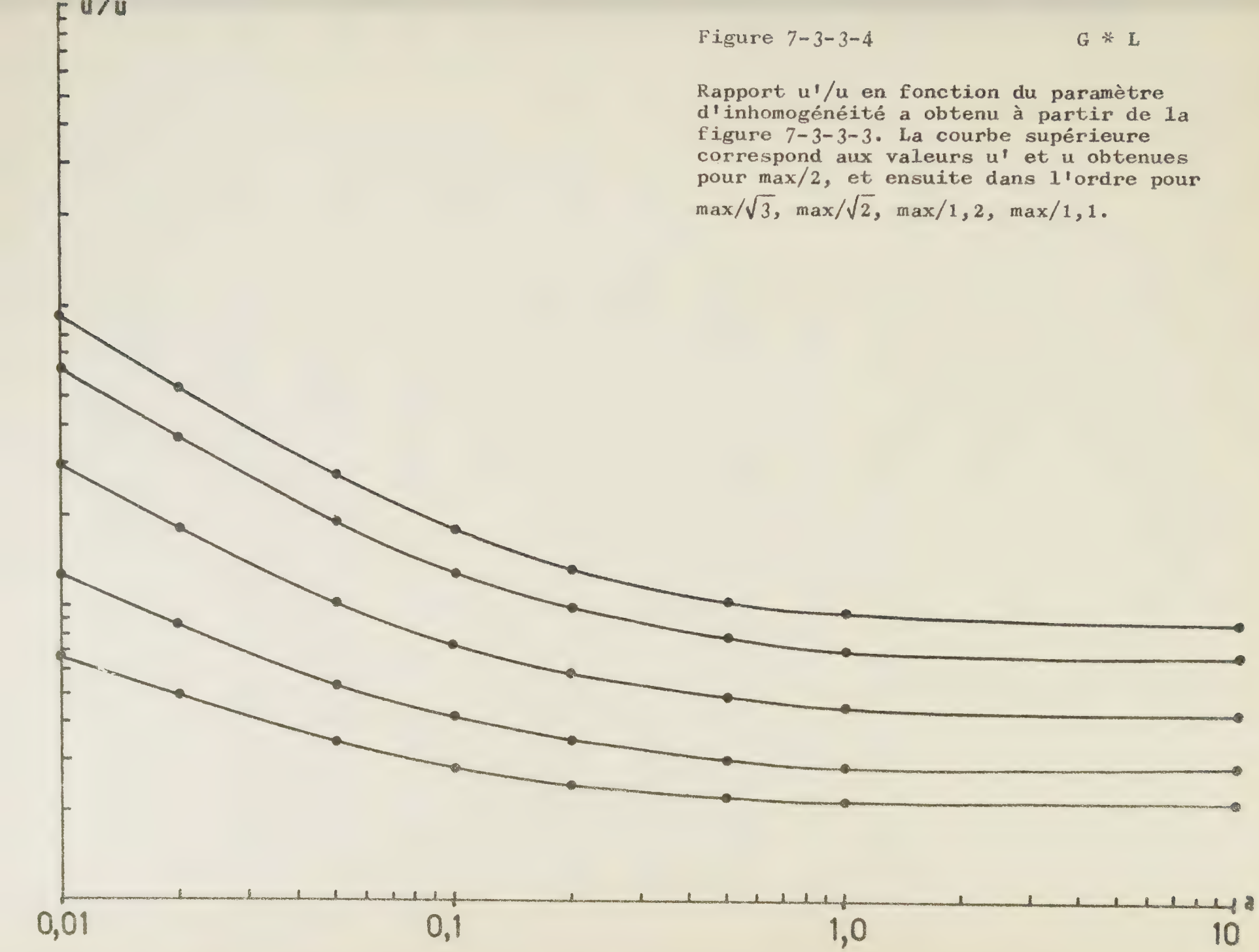


Figure 7-3-3-4 G * L

Rapport u'/u en fonction du paramètre d'inhomogénéité a obtenu à partir de la figure 7-3-3-3. La courbe supérieure correspond aux valeurs u' et u obtenues pour max/2, et ensuite dans l'ordre pour $max/\sqrt{3}$, $max/\sqrt{2}$, max/1,2, max/1,1.

CHAPITRE VIII

B I B L I O G R A P H I E

Abréviations :

CRAS : Comptes Rendus de l'Académie des Sciences

PR : Physical Review

(1) ABRAGAM et POUND : "Influence of Electric and Magnetic Fields on angular correlations" - PR (1953), 92 , p.945-962

(2) ABRAGAM : "Overhauser Effects in Nonmetals" - PR (1955), 98, p. 1729

(3) ABRAGAM, COMBRISSON ET SOLOMON : "Polarisation nucléaire par effet Overhauser dans les solutions d'ions paramagnétiques" - CRAS (1957), 245 , p.157

(4) ABRAGAM et PROCTOR : "Une nouvelle méthode de polarisation dynamique des noyaux atomiques dans les solides" - CRAS (1958), 246 , p.2253

(5) ABRAGAM : "Les méthodes de double irradiation en Résonance Magnétique dans les liquides et les solides" - Argomenti spettros Radiofrequenza, Varenna(1960)

(6) ABRAGAM : "Les principes du magnétisme nucléaire"- PUF (1961)

(7) G. ALQUIÉ : "Contribution à l'étude de la saturation des raies de résonance paramagnétique électronique " Thèse 3ème Cycle, Paris (1967)

(8) E. ALLAIS : "Etude de la polarisation dynamique à champ élevé et réalisation d'un auto-oscillateur du type "maser"- CRAS (1958), 246 , p.2123

(9) ANDERSON et WEISS : "Exchange Narrowing in Paramagnetic Resonance" Reviews of Modern Physics (1953), 25 , p.269-276

(10) (ANDERSON : Bull. Am. Phys. Soc. (1959), 4 , p.361

(ANDERSON : "Dynamic nuclear polarization in liquids" - NMR and EPR Spectroscopy, by Varian-Associates. Pergamon PRESS (1960)

(10a) ATHERTON et WEISSMAN : "Association between Sodium and Naphthalénide Ions" - J.Am. Chem. Soc. (1961), 83 , p.1330-1334

(11) J. AUVRAY : "Spectromètre pour polarisation dynamique pulsée" Thèse Paris (1969)

(11a) P. AYSCOUGH : "ESR in Chemistry" - London (1967)

(12) L.H. BENNETT et H.C. TORREY : "High Negative Nuclear Polarizations in a Liquid" - PR (1957),108 , p.499

(13) M. BERSOHN : "An introduction to EPR" (1966), p.94 et 171

(14) F. BLOCH : "Nuclear Induction" - PR (1946), 70 , p.460-474

(14a) F. BLOCH : PR (1956), 102 , p.104

(15) BLOEMBERGEN, PURCELL et POUND : "Relaxation effects in NMR absorption" - PR (1948),73 , p.679-712

(15a) N. BLOEMBERGEN : "Nuclear Magnetic Relaxation" - New-York (1961)

(16) F. BRUIN : "The autodyne as applied to paramagnetic resonance" - Advances in Electronics and Electron physics - Academic Press (1961)

(17) BUCHNER et HAUSSER : "The effect of stimulated emission on the amplification factor in DNP" - Z. Naturforsch (1966) 21a , p.2121

(18) BUTLER, OAKES et SYMONS : "The Reaction of TCNE with DMSO" - Journal of Chemical Soc. A (1968), p.1134-1135

(19) T.R. CARVER et C.P. SLICHTER : "Polarization of Nuclear Spins in Metals" - PR (1953), 92 , p.212

(20) T.R. CARVER et C.P. SLICHTER : " Experimental Verification of the Overhauser Nuclear Polarization Effect" - PR (1956), 102 , p.975

(21) CASTNER : "Saturation of the paramagnetic resonance of a V center" - PR (1959), 115 , p.1506

(22) A. CHARRU : Thèse Bordeaux (1958)

(23) CHAUSSE : Thèse 3ème Cycle, Clermont-Ferrand, juin (1970) "Dispositif de pont radiofréquence pour des mesures de PDN en champ faible"

(24) G. CHIAROTTI et L. GIULOTTO : PR (1954), 93 , p.1241

(25) Galvin COPPINGER : "A stable phenoxy radical inert to oxygen" - J. Am. Chem. Soc. (1957), 79 , p.501-502

(26) Galvin COPPINGER : Correspondance personnelle (1970)

(27) P.A. DIRAC : "Principles of Quantum Mechanics" - 3e Ed. Oxford University Press (1947)

(28) J. DUPUIS et J.P. IMBAUD : "Polarisation dynamique de H et ^{13}C dans les solutions de métaux alcalins dans le HMPT" CRAS (1970), 270 B , p.517

(29) DURGA NATH DHAR : "The Chemistry of TCNE" - Chemical Review (1967) 67 , p.611-622

(29a) R.A. DWEK, J.G. KENWORTHY, D.F.S. NATUSCH, R.E. RICHARDS, F.R.S. et D.J. SHIELDS : "Nuclear electron double resonance and scalar interactions in solutions" - Proc. Roy. Soc. (1966), 291A , p. 487-499

(29b) R.A. DWEK, J.G. KENWORTHY et R.E. RICHARDS : "Positive enhancement of proton resonances by dynamic nuclear polarization"- Mol. Phys. (1966), 10 , p.529-532

(30) ERB, MOTCHANE et UEBERSFELD : "Effet de polarisation nucléaire dans les liquides et les gaz adsorbés sur les charbons" - CRAS (1958), 246 , p.2121

(31) ERB, MOTCHANE et UEBERSFELD : "Sur une nouvelle méthode de polarisation nucléaire dans les fluides adsorbés sur les charbons" - CRAS (1958), 246 , p.3050

(32) G. FRAENKEL, ELLIS et DIX : "Hexamethylphosphoramide. An Aprotic Solvent for Active Metals" - J. of the Am. Chem. Soc. (1965), 87 , p.1406

(32a) R. FREYMANN et M. SOUTIF : "La Spectroscopie hertzienne appliquée à la Chimie" - Dunod, Paris (1960)

(32aa) R. GABILLARD : "Théorie et mesure des temps de relaxation en RPN" - Thèse Paris (1952)

(32ab) P. GRIVET : "La Résonance magnétique nucléaire" - CNRS (1955)

(32b) P. GRIVET et A. BLAQUIERE : "Cours d'Electronique : IV - Le bruit de fond" - Masson et Cie, Paris (1958)

(33) K.H. HAUSSER : "Uber den Einfluss des gelösten Sauerstoffs auf die Linienbreite der Elektron-Spin-Resonanz in Lösung" Naturwiss (1960), 11 , p.251

(34) K.H. HAUSSER, H. BRUNNER et J.C. JOCHIMS : "Nuclear magnetic resonance of organic free radicals" - Molecular physic (1966), 10 , p.253-260

(35) HAUSSER et STEHLIK : "Dynamic Nuclear Polarization in Liquids"- Advances in Magnetic Resonance , 3 ,Academic Press (1968)

(36) HUGHES et Mac DONALD : "Some properties of resonance line-shape functions" - Proc. Phys. Soc. (1961), 73 , p.75-80

(37) HYDE et BROWN : "EPR Study of Tetracene Positive Ion" - J. Chemical Physics (1962), 37 , p.368-378

(38) D.J.E. INGRAM : "Free Radicals as Studied by ESR" - London (1958)

(38a) D.J.E. INGRAM : "Spectroscopy at Radio and Microwave Frequencies" London, 2e Ed. (1967)

(39) JEFFRIES : "Polarization of Nuclei by Resonance Saturation in Paramagnetic Crystals" - PR (1957), 106 , p.164

(40) JUNG : "Transistorized frequency stabilisation for reflex klystrons used in magnetic resonance" - J. of Scient. Instr. (octobre 1960), 37

(41) KARPLUS : "Frequency Modulation in Microwave Spectroscopy" - PR (1948), 73 , p.1027-1034

(42) KITTEL : "Statistical Mechanics and the Overhauser Nuclear Polarization Effect" - PR (1954), 95 , p.589

(43) D. KIVELSON : "Theory of ESR Linewidths of Free Radicals" - J. Chemical Physics (1960), 33 , p.1094-1106

(43a) K.D. KRAMER et W. MULLER-WARMUTH : "Uber Zusammenhänge der Overhauser-Kernpolarisation mit der Molekülbewegung, der Frequenz und der Relaxation in Flüssigkeiten" - Z. Naturforschg, (1964), 19a , p.375-387

(44) KRAMER, MULLER-WARMUTH et SCHINDLER : "Molecular Motion and Relaxation in Free-Radical Solutions of benzene, toluene and some ethers as studied by DNP" - J. Chemical Physics (1965), 43 , p.31-43

(45) KRUGER, MULLER-WARMUTH et Van STEENWINKEL : "Molecular Motion in Liquids and Solutions" - Z. Naturforschg. (1966), 21a , p.1224

(46) KUBO et TOMITA : "A General Theory of Magnetic Resonance Absorption" - J. Phys. Soc. Japan (1954), 9 ,p.888

(47) J. LEBLOND : "Etude théorique et expérimentale de la PDN dans certains milieux liquides. Application à l'étude du passage de l'effet Overhauser à l'Effet Solide" - Thèse, Paris (1969)

(48) D. LIPKIN, D.E. PAUL, J. TOWNSEND et S.I. WEISSMAN : "Observations on a class of free radicals derived from aromatic compounds" - Sciences (1953), 117 , p.534-535

(49) J.L. MOTCHANE : "Nouvel effet de polarisation nucléaire" - Thèse, Paris (1961)

(50) MULLER-WARMUTH : "Elektronenspinrelaxation im Flüssigkeiten : Eine quantitative Bestimmung der Wirkung von molekular gelösten Sauerstoff" - Z. Naturforschg. (1963), 18a , p.1001-1007

(50a) NGUYEN VAN NGHIA, M.R. PEARLMAN et R.H. WEBB : "Recent results in dynamic polarization studies of liquids" - Chemical Physics letters (1968), 2 , p.176-178

(50b) A.W. NOLLE et L.O. MORGAN : "Frequency Dependence of Proton Spin Relaxation in Aqueous Solutions of Paramagnetic Ions" J. Chemical Physics (1957), 26 , p.642-648

(51) H. NORMANT, Th. CUVIGNY, J. NORMANT et B. ANGELO : "L'hexamétapol solvant des métaux alcalins" - Bull. Soc. chim. de France (1965), p.3441

(52) A.W. OVERHAUSER : "Polarization of Nuclei in Metals" - PR (1953) 92 , p.411

(53) PHILLIPS, ROWELL et WEISSMAN : "EPR Studies of the TCNE Anion Radical" - J. Chemical Physics (1960), 33 , p.626-627

(54) PORTIS : "Electronic structure of F centers : Saturation of the ESR" - PR (1953), 91 , p.1071-1078

(55) REDFIELD : IBM J. Res. Develop (1957), 1 , p.19

(55a) R.E.RICHARDS, F.R.S. et J.W. WHITE : "Apparatus for nuclear electron double resonance at 12 500 gauss" - Proc. Roy. Soc. (1964), A 279, p.474-480

(55b) R.E. RICHARDS, F.R.S. et J.W. WHITE : "Nuclear electron double resonance at 12 500 gauss" - Proc. Roy. Soc. (1964), A 279 , p.481-489

(55c) R.E. RICHARDS, F.R.S. et J.W. WHITE : "Nuclear electron double resonance in liquids" - Proc. Roy. Soc. (1965), A 283 , p.459-470

(56) J. ROYAUD : "Réalisation d'un oscillateur autodyne pour la RMN" - Procès-verbaux de la Soc. Sc. phys. et nat. Bordeaux (1963-1964), p.225

(57) J. ROYAUD : "Asservissement de la fréquence d'un klystron à deux cavités, en vue d'études sur la double résonance" - CRAS (1968), 267 , p.1018

(58) J. ROYAUD : "Appareil de double resonance. Application à l'étude de l'effet Overhauser" - CRAS (1969), 269 , p.1252

(59) J. ROYAUD : "Contribution à l'étude du radical galvinoxyl par PDN" - Communication au Colloque d'Optique Ultra-hertzienne, Bordeaux (juin 1970)

(60) J. ROYAUD : "Utilisation d'un spectromètre de double résonance pour la mesure du facteur de décomposition spectroscopique" - CRAS (1970), 271 , p.128

(60a) A. SALVI : "Perfectionnements apportés aux magnétomètres à RMN à pompage électronique" - Revue de phys. appl. (1970), 5 , p.131-134

(61) R. SARDOS : Thèse,Bordeaux (1965), p.73

(62) N.D. SCOTT, J.F. WALKER et V.L. HANSLEY : J. Am. Chem. Soc. (1936), 58 , p.2442

(63) Y. SERVANT : Thèse, Bordeaux (1968), p.76

(64) I. SOLOMON : "Relaxation Processes in a System of Two Spins" - PR (1955), 99 , p.559

(64a) M. SOUTIF : "Contribution à l'étude du paramagnétisme nucléaire" - Thèse, Paris (1950)

M. SOUTIF : (voir FREYMANN et --)

(65) TAYLOR, PARKER, LANGENBERG : Reviews of Modern Physics, juillet 1969, 41 , p.375-496

(66) Cl. TERRET : "Réalisation d'un spectromètre RPE à détection synchrone à 100 kHz pour la bande des 10 000 MHz" - Thèse 3ème Cycle, Bordeaux (1964)

(67) THEOBALD : Thèse, Besançon (1962), p.70

(68) N.N. TIKHOMIROVA et V.V. VOEVODSKII : "A method of analysis of the line shape in electron paramagnetic resonance" - Optics and Spectroscopy (1959), 7 , p.486

(69) T.R. TUTTLE, R.L. WARD et S.I. WEISSMAN : "Spin density in naphtalene negative ion" - J. Chemical Physics (1956) 25 , p.189

J. UEBERSFELD : (voir ERB, MOTCHANE et --)

(70) J.H. Van VLECK : "Electrical and Magnetic Susceptibilities" - Oxford University Press (1932)

(71) J.H. Van VLECK : "Line-Breadths and the Theory of Magnetism" - Nuovo Cimento (1956), vol. 6, p.993-1014

(72) TIEN CHUAN WANG : "Pure nuclear quadrupole spectra of chlorine and antimony isotopes in solids" - PR (1955), 99 , p.566-577

(72a) WALKER et STRAW : "Spectroscopy" - London (1961), vol.1, p.185-186

(73) WANGNESS et BLOCH : PR (1953), 89 , p.278

(74) WARD et WEISSMAN : "Electron transfer between NNI and naphtalene" J. Am. Chem. Soc. (1954), 76 , p.3612

(75) R. WARD : "Photoinduced Free-Radical Ion Formation from Some Charge Transfer Complexes" - J. Chemical Physics (1963), 39 , p.852-853

(76) WEBSTER, MAHLER et BENSON : "Chemistry of TCNE Anion Radical" - J. Am. Chem. Soc. (1962), 84 , p.3678-3684

(77) J. WINDLE, W. THURSTON : "ESR in a stable phenoxy radical" - J. Chemical Physics (1957), 27 , p.1429-1430

(78) Dr. R.WINKLER : "Die Chemie des Tetracyanäthylens" - Chimia (1962), 16 , p.360-366

=:=:=:=:=:=:=

Vu et approuvé

Bordeaux, le 22 avril 1971

Pour le Président de l'Université de Bordeaux I,

Le Vice-Président :

M. VIGNEAUX